I.

Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandteile der Kaffeesamen.

II.

Studien über die Bestimmung des Coffeïns in den Samen der Kaffeepflanze und in den Theeblättern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 23. April 1897

von

Adolf Juckenack

aus

Hamm i/Westf.

Sonder-Abdruck aus „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie.“

München 1897.

Wissenschaftlicher Verlag von Dr. E. Wolff, München.

I.

Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandteile der Kaffeesamen.

II.

Studien über die Bestimmung des Coffeïns in den Samen der Kaffeepflanze und in den Theeblättern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 23. April 1897

von

Adolf Juckenack

aus

Hamm i/Westf.

Sonder-Abdruck aus „Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie.“

München 1897.

Wissenschaftlicher Verlag von Dr. E. Wolff, München.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547427_0056

I.

Die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Bestandteile der Kaffeesamen.

Über die durch das Rösten hervorgerufenen Veränderungen der Kaffeesamen sowohl in Bezug auf das Verhältnis der Bestandteile zu einander, als auch auf die Zersetzungen der einzelnen Bestandteile selbst, sind in der Litteratur die Angaben sehr verschieden.

König[1]) gibt als durchschnittliche Zusammensetzung der natürlichen Kaffeebohnen folgende Zahlen an:

Wasser . .	11,23 %	N.-Substanz	12,07 %
Coffeïn . .	1,21 „	N.-freie Extract-	
Fett . . .	12,27 „	stoffe	33,79 „
Zucker . .	8,55 „	Holzfaser	18,17 „
		Asche . .	3,92 „

Kornauth[2]) behauptet, dass ein Coffeïnverlust beim Rösten der Kaffeesamen nicht stattfindet, jedoch widerlegen seine eigenen Analysenergebnisse diese Angaben, wie schon König mitteilte. Kornauth fand nämlich in vier von ihm untersuchten Rohkaffeesorten im Mittel 2,165 % Coffeïn, während dieselben Kaffees nach dem Rösten 2,145 % Coffeïn enthielten. Wie jedoch aus den Analysen hervorgeht, ist bei deren Berechnung der Röstverlust unberücksichtigt geblieben, auch ist dieser an keiner Stelle der Arbeit erwähnt. Legt man daher den Befunden Kornauth's einen normalen Röstverlust von 19 % zu Grunde, so hätte er im gebrannten Kaffee 2,666 % Coffeïn finden müssen. Es hatte also in Wirklichkeit eine Abnahme von etwa 19,53 % stattgefunden.

Smith[3]) fand unter Berücksichtigung des Röstverlustes eine Coffeïnabnahme von 28,7 %, indem er vor dem Rösten 1,095 % und nach demselben 0,805 g Coffeïn aus der 100 g Rohkaffee entsprechenden Menge gerösteten Kaffees erhielt.

J. Bell[4]) erhielt in Folge des Röstens je eines Mokka- und ostindischen Kaffees einen Durchschnittscoffeïnverlust von etwa 30 %, wenn man den Gesamtröstverlust in Erwägung zieht.

König[1]) untersuchte einen Kaffee vor und nach dem Rösten auf seinen Coffeïngehalt und fand nur eine Abnahme von 3,8 %. Genau dieselbe Zahl (3,8 %) finden Trillich und Göckel[5]) bei einem von ihnen in dieser Richtung untersuchten Kaffee und glauben diesen Verlust der teilweisen Verflüchtigung der Silberhäutchen des Kaffees zuschreiben zu dürfen, jedoch ist noch nicht von ihnen bewiesen, ob und wieviel Coffeïn die Silberhäutchen enthalten. Zudem spielt das Gewicht der Silberhäutchen in Bezug auf das Gewicht der von ihnen eingeschlossenen Bohnen nur eine untergeordnete Rolle; auch dürfte für die Beantwortung vorliegender Frage nicht das Ergebnis der Untersuchung einer einzigen Kaffeesorte hinreichen.

Mayrhofer[6]) untersuchte drei Sorten gerösteten Kaffees, welche a) auf gewöhnliche Weise, b) mit Zusatz von 7 % und c) mit Zusatz von 10 % Zucker gebrannt waren. Die Durchschnittszahlen sind: a) 1,38 %, b) 1,193 %, c) 1,183 % Coffeïn. Legt man diesen Zahlen folgende Durchschnittsröstverluste, die Mayrhofer an einer andern Stelle der Arbeit für

[1]) König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, II. 1039.

[2]) Hilger, Mitteilungen aus d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chemie. Erlangen III.

[3]) Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereines 1887. 359.

[4]) Bell, die Analyse und Verfälschungen der Nahrungsmittel, übersetzt von C. Mirus, Berlin 1882.

[5]) Diese Ber. 1897. IV. 78.

[6]) Diese Ber. 1896. III. 342.

ähnlichen Zuckerzusatz beim Glasiren angibt, zu Grunde: a) 18,2%, b) 16,1%, c) 15,1%, so ergibt sich, dass durch das Rösten mit Zucker etwa 11% des Coffeïns mehr verloren gingen, als bei gewöhnlichem Brennen.

Über die Veränderungen des Fettgehaltes der Kaffeebohnen in Folge des Röstens liegen gleichfalls verschiedene Angaben in der Litteratur vor.

Herfeldt und Stutzer[7]) untersuchten drei Kaffeesorten vor und nach dem Rösten und fanden unter Berücksichtigung des Röstverlustes, dass bei einer Marke eine Zunahme von 66% stattgefunden hatte, während bei den beiden anderen Sorten eine Abnahme von 3% bzw. 33% zu verzeichnen war.

Kornauth[2]) fand in vier von ihm untersuchten Kaffeesorten im Durchschnitt im rohen Zustande 12,495% Fett, während die gerösteten Bohnen einen mittleren Fettgehalt von 14,112% zeigten. Er kommt in Folge dessen zu dem Schlusse, dass durch das Brennen eine Vermehrung der in Äther löslichen Stoffe eintritt. Jedoch ist Kornauth bei der Berechnung der schon oben angeführte Fehler unterlaufen, dass er vergass, den Gesamtröstverlust zu berücksichtigen. Legen wir daher wieder seinen Befunden einen normalen Röstverlust von 19% zu Grunde, so hätte Kornauth in den gebrannten Kaffeesamen 15,426% Ätherextract finden müssen. Er hat also statt einer Zunahme eine Fettabnahme von 8,52% zu verzeichnen.

J. Bell beobachtete beim Rösten je eines Mokka und ostindischen Kaffees im Mittel einen Fettverlust von etwa 10,5%, während König bei einem von ihm untersuchten Kaffee eine Abnahme von nur 2,8% Fett in Folge des Röstens fand.

Als Röstverlust des Kaffees an organischer Substanz fand König bei einer Marke 9,11% der natürlichen Substanz, welche 10,26% der gesamt-organischen Substanz entsprechen. Aus den von Herfeldt und Stutzer[7]) mitgeteilten drei Analysen berechnet sich ferner folgender Röstverlust der organischen Substanz: 1) 10,38%, 2) 10,72%, 3) 12,52%.

Freier Zucker ist, wie Herfeldt und Stutzer erneut bestätigen, im Rohkaffee nicht vorhanden. Er befindet sich daselbst in Glykosidform an Kaffeegerbsäure gebunden. Der Durchschnittsgehalt beträgt nach König im Rohkaffee 8,55%, in den gerösteten Bohnen 0,66%. Es werden also in Folge des Röstens des Kaffees etwa 93,74% Zucker zerstört. Eine wesentliche Abnahme der Aschenbestandteile wurde bisher nicht beobachtet.

Um den Einfluss der zur Zeit gebräuchlichen Röstverfahren auf die Kaffeebestandteile zu untersuchen, gelangten folgende Kaffeesorten zur Verwendung: ein Guatemala, zwei Java, ein New Granada, ein Santos und ein Preanger. Diese wurden sämtlich auf gewöhnliche Weise hell geröstet, ferner wurden vier derselben nach D. R. P. 71373 (Firma Kathreiner's Nachfolger) behandelt und zwei mit Zusatz von 8 bezw. 9% Zucker (Firma A. Zuntz sel. We.) gebrannt. Wir verdanken dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Commercienrat Brougier in München, sowie Consul Zuntz in Bonn a. Rh. das Rohmaterial für unsere Untersuchungen.

Um zu erfahren, wie sich der Gehalt der Kaffeesamen an den verschiedenen Bestandteilen in Folge des Röstens ändert, wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Wasser (Gewichtsverlust nach dreistündigem Trocknen bei 100°),
2. Asche,
3. Phosphorsäure,
4. Coffeïn,
5. Fett,
6. Organische Substanz,
7. Caramel (die mit kaltem Wasser abwaschbaren löslichen Bestandteile),
8. Gesamtröstverlust.

1. Bestimmung des Wassers bezw. des Gewichtsverlustes nach dreistündigem Trocknen bei 100°.

Der Rohkaffee wurde zunächst in der bei

[7]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, 469.

der Fettbestimmung angegebenen Weise grob zerkleinert, im Vacuum über Chlorcalcium vorgetrocknet, alsdann fein gemahlen und drei Stunden im Wassertrockenschranke bei 100° getrocknet. Bei der Berechnung wurde der Wasserverlust im Vacuum berücksichtigt. Die gerösteten Kaffeesorten wurden direct fein gemahlen und 3 Stunden bei 100° im Wassertrockenschranke getrocknet.

a) Der gefundene Wassergehalt schwankte bei 6 Rohkaffees zwischen 9,802% und 11,856% und betrug im Mittel 10,999%.

b) Bei denselben Kaffees betrug der Gewichtsverlust beim Trocknen, nachdem die Bohnen auf gewöhnliche Weise geröstet waren, 1,293%—2,030%, im Mittel 1,636%.

c) Der Feuchtigkeitsgehalt von 4 Kaffeesorten, welche nach D. R. P. 71373 geröstet waren, betrug 2,484%—3,031%, im Mittel 2,674%, während er bei denselben Handelsmarken, die auf gewöhnliche Weise geröstet waren, 1,293% bis 1,528%, im Mittel 1,440% betrug. Es ist demnach der durchschnittliche Gewichtsverlust beim Trocknen bei den nach genanntem Patente gerösteten Kaffees um 1,234% höher.

d) Der Feuchtigkeitsgehalt von 2 mit 8% bzw. 9% Zucker-Zusatz gerösteten Kaffees betrug im Mittel 1,66%, während dieselben Kaffees, auf gewöhnliche Weise geröstet, einen Durchschnittsfeuchtigkeitsgehalt von 2,03% zeigten. Wir finden also hier, dass der Wassergehalt des mit Zucker gerösteten Kaffees um 0,37% niedriger ist und bestätigen diese Ergebnisse die Angaben Mayrhofer's,[6] welcher zudem noch fand, dass auch der Feuchtigkeitsgehalt der glasirten Bohnen selbst bei monatelangem Lagern niedriger blieb, als bei gewöhnlich gerösteten Bohnen.

2. Die Bestimmung der Asche geschah in der Weise, dass der gemahlene Kaffee zunächst stark getrocknet und alsdann über der Bunsenflamme vorsichtig verkohlt wurde. Die Kohle wurde zur Entfernung der Alkalien mit Wasser ausgelaugt, abfiltrirt und mit dem Filter verascht. Darauf wurde die Lösung der Alkalien zugegeben, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand nochmals vorsichtig geglüht, und nach dem Erkalten gewogen.

a) Der Aschengehalt von 6 Rohkaffeesorten schwankte zwischen 3,302% und 4,052% und betrug im Mittel 3,695%.

b) Dieselben 6 Kaffees, auf gewöhnliche Weise geröstet, zeigten einen Aschengehalt von 4,033% bis 4,990%, im Mittel von 4,530%, während sich durch Berechnung unter Berücksichtigung der Röstverluste ein mittlerer Aschengehalt von 4,57% hätte ergeben müssen. Die Differenz von 0,04% ist vollständig unwesentlich und liegt innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

c) Analog gestalteten sich die Verhältnisse bei dem nach D. R. P. 71373 gerösteten Kaffee. Der Aschengehalt schwankte bei vier Handelssorten zwischen 3,865% und 4,719% und betrug im Mittel 4,24%, während 4,26% berechnet wurden.

Auch bei den mit Zusatz von Zucker gerösteten Kaffeesorten bleibt der Aschengehalt constant. Gefunden wurden im Durchschnitt 4,51 und aus dem Aschengehalte des Rohkaffees unter Zugrundelegung des Röstverlustes berechnet 4,50%.

3. Die Phosphorsäure wurde nach dem Molybdänverfahren gewichtsanalytisch in der Asche bestimmt. Da ein Verlust an Asche bei den verschiedenen Röstverfahren nicht zu verzeichnen war, konnte auch keine Abnahme an Phosphorsäure stattgefunden haben, wie die Analysenergebnisse bestätigen. Die Befunde sind folgende:

a) in sechs Rohkaffeesorten 0,423%—0,531%, Mittel: 0,495.
b) in denselben sechs auf gewöhnliche Weise geröst. Kaffees. 0,524%—0,658%, Mittel: 0,613,
c) in vier von diesen nach D. R. P. 71373 geröst.: 0,495%—0,618%, Mittel: 0,566,
d) in zwei von diesen mit 8—9% Zucker glasirt: 0,609%—0,614%, Mittel: 0,611.

4. Die Veränderungen im Coffeïngehalte bei dem Rösten.

Die Bestimmung des Coffeïns geschah nach dem in diesen Berichten bereits mitgeteilten Verfahren.

Die hierbei erhaltenen Werte waren folgende:

Laufende Nr.	Handelsmarke	Coffeïngehalt des Rohkaffees % der natürlichen Substanz	Coffeïngehalt % des auf gewöhnliche Weise hell gerösteten Kaffees			Coffeïngehalt % des nach R. P. 71373 gerösteten Kaffees			Coffeïngehalt % des mit Zusatz von 8—9 % Zucker gerösteten Kaffees		
			a berechnet	b gefunden	c Differenz %	a berechnet	b gefunden	c Differenz %	a berechnet	b gefunden	c Differenz %
1	Guatemala	0,864	1,071	0,830	—22,51	1,012	0,824	—18,63	—	—	—
2	Java I	0,832	1,023	0,855	—16,47	0,969	0,815	—15,92	—	—	—
3	New-Granada	0,986	1,232	1,018	—17,32	1,164	0,999	—14,14	—	—	—
4	Santos	0,722	0,899	0,685	—23,84	0,848	0,632	—25,51	—	—	—
5	Preanger	1,120	1,374	1,074	—21,87	—	—	—	1,313	0,703	—46,43
6	Java II	1,040	1,284	0,975	—24,10	—	—	—	1,238	0,717	—42,10
7	Durchschnittswerte . .	0,924	1,147	0,906	—21,05	0,998	0,818	—18,55	1,275	0,71	—44,27

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass beim gewöhnlichen Rösten ca. 21 % des Gesamtcoffeïngehaltes verloren gehen, während der Verlust beim Rösten nach D. R. P. 71373 etwas geringer (18,55 %) im Durchschnitt gefunden wurde. Eine unwesentliche Ausnahme macht in obiger Tabelle der Santos-Kaffee Nr. 4. Beim Glasiren des Kaffees mit 8—9 % Zucker steigt jedoch die Coffeïnabnahme auf das Doppelte, welches darin seinen Grund haben wird, dass zum Glasiren der Kaffee zunächst normal geröstet wird (also bis dahin etwa 20 % Coffeïn verliert) und alsdann nochmals mit Zucker bis zur vollständigen Caramelisirung des Zuckers gebrannt wird, wodurch ein erneuter Coffeïnverlust eintritt.

Wenn von Bernheimer[8]) in dem Kaffeeröstdestillat nicht eine dem wirklichen Coffeïnverluste entsprechende Coffeïnmenge gefunden wurde, so dürfte diese Erscheinung darin begründet sein, dass das beim Rösten entweichende Coffeïn an die Wände der metallenen oder steinernen Abzugsrohre der Rösttrommeln ansublimirt und in Folge dessen nur zum geringsten Teile in das Destillat gelangt.

5. Die Veränderungen im Fettgehalte der Kaffeesamen beim Rösten.

Da die Angaben über den Fettverlust des Kaffees beim Rösten in der Litteratur sehr verschieden sind, wurde, um möglichst Fehlerquellen zu verhüten, bei der Fettbestimmung folgendermassen verfahren. Die Kaffeeproben wurden zunächst in einer grösseren Gewürzmühle nach Möglichkeit zerkleinert und alsdann im Vacuum über Ätzkali getrocknet und beide Manipulationen so oft wiederholt, bis das Ziel vollkommen erreicht war. Die gerösteten Kaffees wurden ebenfalls fein gemahlen und 2—3 Tage über Ätzkali im Vacuum getrocknet. Die Extraction der so vorbereiteten Proben erfolgte 20 Stunden lang im Soxhlet'schen Apparate mit Petroläther, der zuvor bei 30—50° rectificirt worden war. Die erhaltenen Fettlösungen wurden 12 Stunden im Keller stehen gelassen. Es krystallisirte hierbei das Coffeïn fast quantitativ aus, da es in kaltem Petroläther nur in Spuren löslich ist. Hierauf wurden die Petrolätherlösungen filtrirt, das Filter wiederholt nachgewaschen, das Filtrat durch Destillation vom Petroläther befreit und im Vacuum über Ätzkali 12 Stunden getrocknet.

Die unter strenger Beobachtung obiger Vorsichtsmaassregeln erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle (S. 123) zusammengefasst.

Aus dieser Übersicht geht hervor, dass der durchschnittliche Fettverlust beim gewöhnlichen Brennen des Kaffees 9,67 % des Gesamtfettes betrug, während er beim Rösten nach D. R. P. 71373 im Mittel 1,59 % niedriger liegt. Dieser Befund entspricht den beim Verlust der

[8]) Wiener Monatshefte 1880. I. 456.

Laufende Nr.	Handelsmarke	Fettgehalt des Rohkaffees % der Trocken-substanz	Fettgehalt % des auf gewöhnliche Weise hell gerösteten Kaffees			Fettgehalt % des nach R. P. 71373 gerösteten Kaffees			Fettgehalt % des mit Zusatz von 8–9% Zucker gerösteten Kaffees		
			a berechnet	b gefunden	c Differenz %	a berechnet	b gefunden	c Differenz %	a berechnet	b gefunden	c Differenz %
1	Guatemala	15,806	17,348	16,005	7,74	16,400	15,164	7,54	—	—	—
2	Java I	13,121	14,502	13,489	6,99	13,649	12,765	6,48	—	—	—
3	New-Granada	14,510	15,990	14,198	11,21	15,096	13,688	9,33	—	—	—
4	Santos	16,002	17,558	15,792	10,06	16,555	15,070	8,97	—	—	—
5	Preanger	12,287	13,521	12,144	10,19	—	—	—	12,919	10,655	17,53
6	Java II	11,785	13,247	11,682	11,82	—	—	—	12,625	10,211	19,12
7	Durchschnittswerte . . .	13,918	15,361	13,885	9,67	15,425	14,172	8,08	12,772	10,433	18,33

organischen Substanz gemachten Beobachtungen. Beim Glasiren des Kaffees erhöht sich indessen die Fettabnahme um beinahe das Doppelte und dürfte in Wirklichkeit hier wohl ein Fettverlust von etwa 20% zu verzeichnen sein, wenn man in Erwägung zieht, dass der wirkliche Röstverlust auch in Folge der ungenauen Caramelbestimmung höher liegen muss.

6. Die Gesamtmenge organischer Substanz in ihrer Veränderung beim Rösten. Diese wurde mit Berücksichtigung des Wasser- und Aschengehaltes berechnet.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Berechnung.

Laufende Nr.	Handelsmarke		Organische Substanz, % der natürl. Substanz im Rohkaffee	gewöhnl. gerösteten Kaffee	Kaffee nach R. P. 71373 geröstet mit 8—9% Zucker glas. Kaffee		Organische Substanz in der 100 g Rohkaffee entsprechenden Menge gerösteten Kaffees a) gewöhnlich geröstet gefunden	Verlust %	b) nach R. P. 71373 geröstet gefunden	Verlust %	c) mit 8–9% Zucker geröstet gefunden	% Verlust
1	Guatemala		85,231	93,674	93,651	—	75,564	11,342	79,912	6,235	—	—
2	Java I		85,268	93,487	92,606	—	75,537	11,412	79,518	6,743	—	—
3	New-Granada		84,713	94,222	92,916	—	75,378	11,025	78,728	7,065	—	—
4	Santos		84,409	94,082	93,170	—	75,576	10,464	79,381	5,957	—	—
5	Preanger	ohne Berücksichtigung d. Caramels	85,936	93,368	—	93,971	76,095	11,451	—	—	80,157	6,724
6		mit „ „ „	—	—	—	92,571	—	—	—	—	78,963	8,114
7	Java II	ohne Berücksichtigung d. Caramels	86,305	93,168	—	93,683	75,466	12,557	—	—	78,881	8,602
8		mit „ „ „	—	—	—	92,433	—	—	—	—	77,828	9,822
9	Mittlere	ohne Berücksichtigung d. Caramels	85,310	93,667	93,114	93,827	75,603	11,375	79,385	6,50	79,519	7,663
10	Werte	mit „ „ „	—	—	—	92,502	—	—	—	—	78,396	8,968

Aus dieser Übersicht geht hervor, dass der Rohkaffee bei dem gewöhnlichen Rösten etwa 11,375% der organischen Substanz verliert, während bei dem Röstverfahren des D. R. P. 71373 nur 6,50 % Verlust beobachtet wurden. Wenn bei dem Glasiren des Kaffees unter Zusatz von 8—9 % Zucker mit Berücksichtigung des Caramels nur ein Röstverlust von 8,968% organischer Substanz erhalten wurde, so liegt dies nur an der seitherigen höchst mangelhaften Bestimmungsmethode des Caramels.

7. Der Caramelgehalt der glasirten Bohnen wurde nach dem von Stutzer vorgeschlagenen und von der „Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie“ angenommenen Verfahren bestimmt.

Zu dem Zwecke wurden 20 g glasirte Bohnen in einer Literflasche mit 500 g Wasser von 20° übergossen und fünf Minuten mit einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Alsdann wurden 250 cc des Filtrates in einer für Weinextracte vorgeschriebenen Platinschale eingedampft, der Rückstand $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen. Von

dem erhaltenen Gewicht wurde der Aschengehalt abgezogen.

Es wurden auf diese Weise bei dem mit 9 % Zucker glasirten Preanger-Kaffee 1,40 % Caramel, und bei dem mit 8 % Zucker glasirten Java-Kaffee 1,25 % Caramel gefunden.

Dass dieses Verfahren auch nicht im entferntesten einen Anspruch darauf machen kann, die von dem beim Rösten zugesetzten Zucker hinterlassene Caramelmenge anzugeben, beweisen sowohl die Röstverluste als auch die in diesem Teile bisher gesammelten Erfahrungen.

Der Gesamtröstverlust der glasirten Kaffees liegt im Durchschnitt um 3—4 % tiefer, als der Gesamtröstverlust der auf gewöhnliche Weise gerösteten Kaffees. In Wirklichkeit müsste er jedoch bedeutend höher liegen, werden doch die Bohnen, um glasirt zu werden, zunächst auf gewöhnliche Weise fast fertig gebrannt und alsdann noch mit Zucker weiter geröstet. Dem schmelzenden Zucker ist es bei dem höchst porösen Zustande, in dem sich die Bohnen bei der Rösttemperatur von 200°—250° befinden, ein Leichtes, die Poren zu erfüllen. Er wird beim Erkalten der Bohne eingeschlossen und geht so für eine einfache äussere Bestimmung verloren. Wenn nicht beim Glasiren ein bedeutend höherer Röstverlust stattfände, als der, welcher scheinbar erhalten wird, so könnte auch nicht die so erhöhte Abnahme an Coffein und Fett beim Glasiren eine Erklärung finden.

8. Den Gesamt-Röstverlust der verschiedenen Kaffeesorten nach den beschriebenen Methoden ergibt folgende Tabelle:

Laufende Nr.	Proben 1896	auf gewöhnliche Weise geröstet %	nach D. R. P. Nr. 71373 geröstet %	mit Zusatz v. 9 % Zucker geröstet %	mit Zusatz v. 8 % Zucker geröstet %
1	Guatemala . . .	19,333	14,67	—	—
2	Java I	19,200	14,133	—	—
3	New-Granada . .	20,000	15,270	—	—
4	Santos	19,670	14,800	—	—
5	Preanger	18,500	—	14,700	—
6	Java II.	19,000	—	—	15,800
7	Durchschnittswerte	19,284	14,718	14,700	15,800

Einen Überblick über die Gesamtergebnisse der im Vorstehenden erwähnten Arbeiten möge umstehende Tabelle (S. 125) geben, in welcher auch die einzelnen Werte, auf Trockensubstanz berechnet, angegeben sind.

Die Veränderungen des Kaffeefettes beim Rösten der Kaffeesamen.

Über die Veränderung des Kaffeefettes beim Rösten des Kaffees hat die Litteratur nur vereinzelte Angaben aufzuweisen.

Über die chemische Zusammensetzung des Kaffeefettes aus Rohkaffee, das einem Ceylon-Kaffeesamen entstammte, machten zuerst Hilger und Tretzel[9]) nähere Angaben. Sie fanden, dass das Rohkaffeefett bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe, ölige, schwach sauere Flüssigkeit darstellt, die vorwiegend aus dem Glycerinester der Ölsäure nebst kleinen Mengen Palmitinsäure- und Stearinsäure-Glycerinester und etwa 7 % freier Ölsäure besteht.

In dem Jahresberichte 1895 über die Thätigkeit des Untersuchungsamtes Breslau teilt B. Fischer mit, dass er als Verseifungszahl eines Fettes aus geröstetem Kaffee die Koettstorfer'sche Zahl 191,6 fand.

Herfeldt und Stutzer[10]) bestimmten die Jodzahl und Verseifungszahl in den Fetten von drei verschiedenen Kaffeesorten vor und nach dem Rösten und erhielten folgende Ergebnisse:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	Santos		New-Granada		Java	
		roh	geröstet	roh	geröstet	roh	geröstet
1	Jodzahl des Fettes .	88,9	82,4	85,3	86,7	79,7	87,6
2	Verseifungszahl . . .	183	188	185	217	195	169

In dieser Tabelle ist sowohl die Verseifungs- wie die Jodzahl in je zwei Fällen nach dem Rösten gestiegen, während sie in je einem Falle gesunken sind.

In ähnlicher Weise bestimmte Späth[11]) in den Fetten aus vier Kaffeesorten sowohl vor wie

[9]) Diese Berichte 1894, I. 42.

[10]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1895, 469.

[11]) Diese Berichte 1895. II. 223.

Laufende Nr.	Proben 1896	Guatemala			Java I			New-Granada			Santos			Preanger			Java II		
		roh	hell geröstet	Nach D. R. P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	Nach D. R. P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	Nach D. R. P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	Nach D. R. P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	mit 9% Zucker geröstet	roh	hell geröstet	mit 8% Zucker geröstet
1	Gewichtsverlust nach 3stündigem Trocknen bei 100°	11,467	1,293	2,484	10,680	1,523	2,675	11,852	1,528	3,031	11,856	1,415	2,506	10,310	2,030	1,627	9,802	2,029	1,693
2	Asche % d. natürl. Substanz	3,302	4,033	3,865	4,052	4,990	4,719	3,435	4,252	4,053	3,735	4,503	4,324	3,754	4,602	4,402	3,893	4,803	4,624
3	Asche % d. Trockensubstanz	3,741	4,086	3,963	4,536	5,067	4,848	3,897	4,318	4,179	4,237	4,567	4,435	4,185	4,697	4,430	4,316	4,902	4,703
4	Phosphorsäure % d. natürl. Substanz	0,423	0,524	0,495	0,531	0,658	0,618	0,478	0,597	0,564	0,500	0,622	0,587	0,520	0,637	0,609	0,516	0,638	0,614
5	Phosphorsäure % d. Trockensubstanz	0,477	0,531	0,507	0,594	0,668	0,635	0,542	0,606	0,582	0,567	0,631	0,602	0,579	0,650	0,619	0,572	0,655	0,624
6	Organische Substanz % d. natürl. Substanz	85,231	93,674	93,651	85,268	93,487	92,606	84,713	94,220	92,916	84,409	94,082	93,170	85,936	93,368	93,971	86,305	93,168	93,683
7	Organische Substanz % d. Trockensubstanz	96,259	95,914	96,037	95,464	94,933	95,152	96,103	95,682	95,821	95,763	95,433	95,565	95,815	95,303	95,570	95,684	95,098	95,270
8	Fett (Petroläther-extract) % d. natürl. Substanz	13,994	16,005	15,164	11,720	13,489	12,765	12,791	14,198	13,688	14,105	15,792	15,070	11,020	12,144	10,655	10,630	11,682	10,211
9	Fett (Petroläther-extract) % d. Trockensubstanz	15,806	16,214	15,540	13,121	13,697	13,116	14,510	14,418	14,116	16,002	16,018	15,457	12,287	12,401	10,831	11,785	11,924	10,387
10	Coffeïn % d. natürl. Substanz	0,864	0,830	0,824	0,832	0,855	0,815	0,986	1,018	0,899	0,722	0,685	0,632	1,120	1,074	0,703	1,040	0,975	0,717
11	Coffeïn % d. Trockensubstanz	0,976	0,841	0,845	0,933	0,868	0,837	1,118	1,034	0,927	0,819	0,695	0,648	1,249	1,096	0,714	1,153	0,995	0,729
12	Stickstoffsubst. (N × 6,25) % d. natürl. Substanz	11,340	—	—	12,780	—	—	9,980	—	—	13,720	—	—	13,090	—	—	12,210	—	—
13	Stickstoffsubst. (N × 6,25) % d. Trockensubstanz	12,809	—	—	14,196	—	—	11,322	—	—	15,666	—	—	15,597	—	—	13,536	—	—
14	Stickstofffreie Substanz % d. natürl. Substanz	59,897	—	—	60,768	—	—	61,942	—	—	56,584	—	—	61,826	—	—	63,465	—	—
15	Stickstofffreie Substanz % d. Trockensubstanz	67,644	—	—	68,147	—	—	70,271	—	—	64,195	—	—	67,931	—	—	70,363	—	—
16	Gesamt-Röstverlust ohne Berücksichtigung des Caramels	—	19,333	14,670	—	19,200	14,133	—	20,000	15,270	—	19,670	14,800	—	18,500	14,700	—	19,000	15,800
17	Gesamt-Röstverlust mit Berücksichtigung des Caramels	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,89	—	—	16,850
18	Caramel (abwaschbare Substanz)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,40	—	—	1,25
19	Röstverlust der organ. Substanz % d. natürl. Substanz	—	9,667	5,319	—	9,731	5,750	—	9,340	5,985	—	8,833	5,028	—	9,841	6,973	—	10,839	8,477
20	Röstverlust der organ. Substanz % d. Trockensubstanz	—	10,918	6,008		10,894	6,437	—	10,595	6,789	—	10,020	5,704	—	10,970	7,774	—	12,016	9,398

nach dem Rösten die Verseifungszahlen, Jodzahlen, Reichert-Meissl'sche Zahlen, Refractometerzahlen und den Gehalt an freier Ölsäure. Späth stellte die Fette dar, indem er die zerkleinerten Kaffees trocknete und mit Petroläther auszog. Das nach dem Abdestilliren des Petroläthers erhaltene Rohfett schüttelte er mi Scheidetrichter mehrere Male mit heissem Wasser tüchtig aus, nahm es alsdann wieder in Petroläther auf, verjagte diesen und trocknete den Rückstand. Seine Befunde sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Lauf. Nr.	Proben:	Gewöhnliche Sorte				Feine Sorte			
		I roh	I geröstet	II roh	II geröstet	I roh	I geröstet	II roh	II geröstet
1	Verseifungszahl	176,6	179,3	177,3	179,4	176,4	178,5	176,2	178,3
2	Jodzahl	85,3	89,5	85,3	89,7	86,8	88,9	85,9	89,8
3	Reichert-Meissl'sche Zahl . .	1,7	1,98	—	—	1,65	1,76	—	—
4	Säurezahl	8,0	12,9	—	—	8,14	13,4	—	—
5	Ölsäure (berechnet)	2,256	3,63	—	—	2,295	3,77	—	—
6	Refractometer 25°.	79,0	76,5	79,0	77,0	79,25	77,5	79,0	77,5

Späth kommt auf Grund vorstehender Zahlen zu dem Schlusse, dass eine Änderung des Fettes des Kaffeesamens beim Rösten kaum herbeigeführt wird.

Zu unseren Untersuchungen wurden jene Fette benützt, welche in der oben angegebenen Weise erhalten worden waren. Die Fette aus den rohen Kaffeesamen waren alle von hellgelber Farbe, öliger Beschaffenheit und ohne charakteristischen Geruch. Die Fette aus den gerösteten Samen zeigten eine braune Farbe, etwas dünnflüssigere Beschaffenheit und ein charakteristisches Kaffeearoma.

Zur vergleichenden chemischen Charakteristik der Fette vor und nach dem Rösten der Kaffeesamen wurden zunächst folgende Bestimmungen ausgeführt:

1) Die Verseifungszahl,
2) die Säurezahl,
3) die Ätherzahl,
4) die Jodzahl,
5) die Reichert-Meissl'sche Zahl,
6) die freien Fettsäuren,
7) die unverseifbaren Substanzen,
8) das Neutralfett,
9) das Glycerin,
10) die Refractometerzahl bei 25°,
11) der Brechungsindex,
12) das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren,
13) die Jodzahl der Fettsäuren.

1) Die Koettstorfer'sche Verseifungszahl gibt an, wieviel Milligramme Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind. Diese Zahl drückt infolgedessen zugleich die Zehntelprocente der zur Verseifung des Fettes notwendigen Kalihydratmenge aus.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden ungefähr 2 g jeden Fettes in 25 cc einer annähernd halbnormalen alkoholischen Kalilauge in einem Erlenmeyer'schen Kolben aus böhmischem Glase gelöst und auf dem Wasserbade vollständig verseift. Der Überschuss des Kalihydrates wurde mit $^n/_2$ Salzsäure zurücktitrirt. Der Titer der Lauge wurde durch einen blinden Versuch festgestellt.

Die Befunde ergibt folgende Tabelle:

Lauf. Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	nach D. R. P. 71373 geröstet	mit 8—9% Zucker glasirt
1	Guatemala . . .	151,89	159,67	158,92	—
2	Java I	149,31	158,42	157,81	—
3	New-Granada . .	159,20	165,19	165,87	—
4	Santos	160,74	163,66	164,21	—
5	Preanger	161,97	164,90	—	165,14
6	Java II.	160,42	164,66	—	163,85

Wie ersichtlich, nimmt die Verseifungszahl des Fettes stets nach dem Rösten des Kaffees zu. Es entspricht diese Zunahme auch dem Wachsen der Säurezahl, wie sich unten zeigen wird. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Fette aus den nach verschiedenen Verfahren

gerösteten Kaffeesamen ist jedoch nicht zu bemerken.

2) Die Bestimmung der Säurezahl, d. h. der Anzahl cc Normalkalilauge, die erforderlich sind, um 100 g Fett zu neutralisiren, geschah in der Weise, dass etwa 3 g jeden Fettes in einer Mischung aus 2 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol, welche zuvor genau neutralisirt worden waren, gelöst und mit $^n/_{10}$ KOH unter Anwendung von Phenolphtalein titrirt wurden.

Die erhaltenen Werte sind folgende: (Die eingeklammerten Zahlen geben die den verbrauchten cc Lauge entsprechenden Milligramme KOH für 1 g Fett an)

Lauf. Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala .	8,15 (4,56)	11,07 (6,20)	10,98 (6,15)	—
2	Java I . . .	7,95 (4,45)	9,98 (5,59)	10,20 (5,71)	—
3	New-Granada	7,69 (4,29)	9,87 (5,53)	9,91 (5,55)	—
4	Santos . . .	5,19 (2,90)	7,56 (4,23)	7,54 (4,22)	—
5	Preanger . .	8,93 (5,00)	11,23 (6,29)	—	11,45 (6,41)
6	Java II. . .	5,68 (3,18)	8,99 (5,03)	—	9,02 (5,05)

Vorstehende Übersicht lässt erkennen, dass in Folge des Röstens der Gehalt des Fettes an freier Fettsäure zunimmt, also Glycerin verloren gehen muss. Ein wesentlicher Unterschied in der Zersetzung der Fette als Folge des verschiedenartigen Röstens des Kaffees ist auch hier nicht zu bemerken.

3) Die Ätherzahl gibt die Differenz an zwischen der Menge Kalihydrat, welche zur Verseifung des eigentlichen Fettes erforderlich war, und derjenigen, welche zur Bindung der freien Fettsäuren gebraucht wurde. Sie würde also der zur Verseifung des Neutralfettes nötigen Menge Kalihydrat entsprechen. Wenn, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist, die Ätherzahl im Fett, nachdem der Kaffee geröstet wurde, steigt, so ist dies scheinbar ein Widerspruch, da doch das Fett des gerösteten Kaffees in Folge des höheren Gehaltes an freier Säure auch weniger Neutralfett enthalten müsste. Die Erscheinung erklärt sich jedoch daraus, dass, wie unten gezeigt wird, das Fett des gerösteten Kaffees weniger unverseifbare Substanzen enthält, als das Fett des Rohkaffees. Zudem ist das Petrolätherextract des gerösteten Kaffees stets mit geringen Mengen von Röstproducten (trotz vorsichtigen Trocknens im Vacuum über Ätzkali) verunreinigt, die auch teilweise gegen Kalihydrat reagiren.

Die Zusammenstellung der Ätherzahlen ergibt folgende Übersicht:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	147,33	153,47	152,77	—
2	Java I	144,86	152,83	152,10	—
3	New-Granada . .	154,91	159,66	160,32	—
4	Santos	157,84	159,43	159,99	—
5	Preanger	156,97	158,61	—	158,73
6	Java II.	157,24	159,63	—	158,80

4) Die Bestimmung der Jodzahl geschah in der von Bremer[12]) angegebenen Weise. Die Jodzahl gibt die Procente Jod an, die ein Fett zu addiren vermag. Man kann in Folge dessen aus der Jodzahl auf den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren schliessen. Letztere sind sowohl im freien als im gebundenen Zustande (Glycerinester) im Stande, sich mit Halogenen zu verbinden, und zwar nimmt ein Molecül Ölsäure 2 Atome Jod auf.

Die in den Kaffeefetten gefundenen Werte sind folgende:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	78,69	81,82	82,15	—
2	Java I	81,21	83,17	83,32	—
3	New-Granada . .	82,51	83,95	84,04	—
4	Santos	81,78	82,22	82,51	—
5	Preanger	85,02	86,14	—	86,96
6	Java II.	85,33	86,74	—	87,02

Es findet also in Folge des Röstens des Kaffees eine Erhöhung der Jodzahl des Fettes statt. Diese Thatsache könnte auf den ersten Blick zu dem Schlusse verleiten, dass beim Rösten kein Oxydations-, sondern ein Reductionsvorgang in Bezug auf die Fette stattfinde und in Folge dessen durch die Zunahme der unge-

[12]) Diese Ber. 1894. I. 318.

sättigten Fettsäuren auch die Jodzahl steige. Zur Klärung dieser Frage wurden indessen eingehendere Studien gemacht, die unten näher ausgeführt sind. Die Ergebnisse derselben zeigen, dass in Wirklichkeit beim Rösten eine teilweise Oxydation der Ölsäure stattfindet, während die Erhöhung der Jodzahl durch Verunreinigungen des Petrolätherextractes mit reducirenden Röstproducten (Acrolein etc.) herbeigeführt wird.

5) Die Reichert-Meissl'sche Zahl gibt die Anzahl cc $^n/_{10}$ Alkali an, die zur Neutralisation der aus 5 g Fett unter bestimmten Bedingungen abdestillirten flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind.

Zur Ausführung gelangte das von Bremer modificirte Verfahren unter genauer Berücksichtigung eines blinden Versuches, um die aus der Lauge herrührenden Fehlerquellen zu vermeiden. Es wurden in keiner Probe von Rohkaffee flüchtige Fettsäuren nachgewiesen. Bei gerösteten Kaffees wurden folgende Zahlen für flüchtige Säuren gefunden:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala	0,33	0,36	—
2	Java I	0,29	0,31	—
3	New-Granada . . .	0,40	0,38	—
4	Santos	0,24	0,26	—
5	Preanger	0,45	—	0,28
6	Java II	0,34	—	0,28

6) Der Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren wurde aus der Anzahl der zur Neutralisation von 100 g Fett erforderlichen cc $^n/_1$ KOH unter Zugrundelegung des mittleren Moleculargewichtes der Kaffeefette berechnet. Im weiteren Verlaufe der Arbeit wird die Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes der Fettsäuren näher angeführt und zugleich bewiesen werden, dass auch das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäuren identisch ist mit dem aus dem Gesamtfett für die Fettsäuren gefundenen mittleren Moleculargewichte. Die Formel, die zur Berechnung angewandt wurde, ist:

$$\frac{x}{K} = \frac{M}{1000}; \quad x = \frac{M \times K}{1000}$$

K = verbrauchte cc $\frac{KOH}{n}$ für 100 g Fett.

M = Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren.

Das Ergebnis dieser Bestimmung ist folgendes:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	2,298	3,156	3,130	—
2	Java I	2,242	2,845	2,908	—
3	New-Granada . .	2,168	2,814	2,825	—
4	Santos	1,463	2,155	2,149	—
5	Preanger	2,518	3,202	—	3,264
6	Java II.	1,602	2,563	—	2,572

Wie ersichtlich, findet eine stete Zunahme an freien Fettsäuren statt, jedoch ist ein Unterschied in dem Einflusse der einzelnen Röstverfahren nicht zu bemerken.

7) Die unverseifbaren Bestandteile. (Cholesterine, Kohlenwasserstoffe u. s. w.)

Zum Nachweise und zur Charakteristik dieser Beimengungen des Kaffeefettes wurden von den verschiedenen Rohkaffeefetten je 5 g und von den 12 verschiedenen Fetten der gerösteten Kaffeesorten je 2,5 g (also zusammen je 30 g) in einem grösseren Schott'schen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade vollständig unter häufigem Umschütteln mit 20% alkoholischer Natronlauge verseift. Hierauf wurden die Seifen unter wiederholtem Nachspülen der Kolben mit Alkohol in Porzellanschalen gegeben und auf dem Wasserbade unter Zusatz von Sand zur Trockene verdampft. Der zur Verwendung gelangte Quarzsand war in der Weise vorbereitet, dass er zunächst stark geglüht, hierauf mit Salz- und Salpetersäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde er vollständig mit Äther erschöpft, um Fehlerquellen zu vermeiden. Die auf diese Weise dargestellten Seifenmischungen wurden hierauf im Vacuum über Ätzkali vollständig ausgetrocknet (etwa 2 Tage) und alsdann mit über metallischem Natrium getrocknetem Äther 20 Stunden im Soxhlet'schen Apparate behandelt.

Der aus den Seifen des aus geröstetem Kaffee

dargestellten Fettes erhaltene ätherische Auszug war unwesentlich mehr gefärbt, als derjenige der Seifen des Rohkaffeefettes.

Die erhaltenen ätherischen Lösungen, welche Spuren von Seifen suspendirt enthielten, wurden 24 Stunden im Eisschranke bei Seite gestellt, darauf filtrirt und, nachdem das Filter mit wasserfreiem Äther gut nachgewaschen worden war, der Äther abdestillirt.

Der gut getrocknete Rückstand von gelblich-weisser Farbe war vollständig in Chloroform löslich und betrug sein Gewicht aus den Rohkaffeefetten 6,87 % und aus den Fetten der gerösteten Kaffeesamen 6,08 %.

8. Das Neutralfett konnte, nachdem in obenangegebener Weise die unverseifbaren Substanzen quantitativ bestimmt waren, mit Hilfe dieser und der freien Fettsäuren aus der Differenz des Gesamtfettes berechnet werden.

Die gefundenen Werte sind folgende:

Lauf. Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	90,83	90,76	90,79	—
2	Java I	90,89	91,07	91,01	—
3	New-Granada . .	90,962	91,106	91,095	—
4	Santos	91,667	91,765	91,771	—
5	Preanger	90,612	90,718	—	90,656
6	Java II.	91,528	91,357	—	91,348

Wenn vorstehende Tabelle keine grösseren Schwankungen der Fette in Bezug auf den Gehalt an Neutralfett trotz des Röstens der Kaffeesamen aufweist, so findet diese Thatsache darin ihre Erklärung, dass bei den Fetten der gerösteten Kaffeesorten dem erhöhten Procentsatze an freien Säuren ein entsprechend niedriger Gehalt an unverseifbaren Substanzen gegenübersteht.

9. Der Glyceringehalt der Fette. Die Glycerinmengen wurden unter Zugrundelegung des mittleren Moleculargewichtes der Fettsäuren, deren Artbestimmung unten ausgeführt ist, aus dem Neutralfette berechnet.

Die Zersetzung der Neutralfette erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5O_3 . R_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Fettsäure}}{3\,ROH} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3}$$

Zählt man demnach zum dreifachen Moleculargewichte der Fettsäuren (3 M.) das Moleculargewicht des Glycerins (92) und zieht von der Summe drei Molecüle Wasser (54) ab, so erhält man das Moleculargewicht des Neutralfettes. Demnach besteht die Gleichung:

$$[3\,M + (92-54)]\ \text{Neutralfett} = 3\,M\ \text{Fettsäuren} + 92\ \text{Glycerin}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Lauf. Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	9,452	9,347	9,350	—
2	Java I	9,459	9,379	9,373	—
3	New-Granada . .	9,466	9,383	9,382	—
4	Santos	9,539	9,450	9,451	—
5	Preanger	9,430	9,343	—	9,336
6	Java II.	9,525	9,408	—	9,407

Im vorigen Abschnitte wurden die geringen Schwankungen des Gehaltes an Neutralfett in den Fetten aus rohem und geröstetem Kaffee erörtert. Diese Erklärung findet durch die berechneten Glycerinmengen eine weitere Stütze, so dass behauptet werden darf, „die Glycerinmengen, die beim Rösten verloren gegangen sind, entsprechen dem zunehmenden Gehalte des Fettes aus geröstetem Kaffee an freien Fettsäuren. Dieser Verlust tritt aber in obiger Tabelle, die den Procentgehalt des Glycerins zum Ausdruck bringt, deswegen nicht hervor, weil das Fett des gerösteten Kaffees weniger unverseifbare Substanzen, aber mehr freie Fettsäuren, also dafür annähernd gleichviel Neutralfett als das Rohkaffeefett enthält.“ Ein Einfluss der verschiedenen Röstverfahren auf den Glyceringehalt kann sich infolgedessen auch hier ebensowenig bemerkbar machen als bei der Zunahme der freien Fettsäure.

10. und 11. Das Lichtbrechungsvermögen des Fettes, das auch einen Einfluss des Röstens zum Ausdruck bringt, wurde mit Hilfe des Zeiss'schen Refractometers

bestimmt. Es wurde hierzu, weil die Kaffeefette flüssig sind, die Temperatur von 25° gewählt. Aus den von der Scala des Refractometers abgelesenen Zahlen wurde mit Hilfe der von Zeiss entworfenen Tabelle der Brechungsindex der Fette berechnet.

a. Refractometerzahlen:

Laufende Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	63,0	66,0	65,5	—
2	Java I	64,0	70,0	69,0	—
3	New-Granada . .	65,0	69,0	70,0	—
4	Santos	64,0	66,0	66,0	—
5	Preanger	68,0	70,0	—	70,0
6	Java II.	70,0	72,0	—	71,5

b. Brechungsindices:

Laufende Nr.	Handelsmarke	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	glasirt
1	Guatemala . . .	1,4678	1,4697	1,4694	—
2	Java I	1,4684	1,4723	1,4716	—
3	New-Granada . .	1,4691	1,4716	1,4723	—
4	Santos	1,4684	1,4697	1,4697	—
5	Preanger	1,4710	1,4723	—	1,4723
6	Java II.	1,4723	1,4735	—	1,4732

Es geht aus diesen Tabellen hervor, dass das Lichtbrechungsvermögen der Fette in Folge des Röstens des Kaffees zugenommen hat. Ein Unterschied ist jedoch in dieser Hinsicht als Folge der verschiedenen Röstverfahren nicht zu bemerken.

12. Das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren. Die Bestimmung desselben geschah in der Weise, dass abgewogene Mengen Fett zunächst verseift wurden. Den Seifenlösungen wurden mit Äther die unverseifbaren Substanzen entzogen und die zurückbleibenden Seifen mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden darauf in Äther gelöst, die ätherischen Lösungen wiederholt mit ausgekochtem (luftfreiem) Wasser zur Befreiung von Salzsäure ausgeschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation unter Einleiten von Wasserstoff vom Äther befreit. Nachdem die zurückbleibenden Fettsäuren im Vacuum über Ätzkali getrocknet waren, wurden etwa 2 g davon in genau neutralisirtem Alkohol mit alkoholischer Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein titrirt. Die Berechnung geschah nach der Formel:

P : M = K : 1000, in der P das Gewicht der angewandten Fettsäuren, K die verbrauchten cc KOH und M das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren bedeuten.

Um die Frage zu entscheiden, ob das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäuren in Folge des Röstens der Kaffeebohnen eine Veränderung erleidet, war es wichtig, genaue Durchschnittswerte zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden in oben angegebener Weise je 3 g der 6 Rohkaffeefette (also zusammen 18 g) und je 1⅕ g der 12 Fette aus den gerösteten Kaffeesamen (ebenfalls zusammen 18 g) in Arbeit genommen.

Es wurde auf diese Weise für die Fettsäuren des Rohkaffeefettes das mittlere Moleculargewicht 282,01 gefunden. Da reine Ölsäure das Moleculargewicht 281,45 hat, bestätigt die von uns gefundene Zahl die Angaben Hilger's, dass das Rohkaffeefett vorwiegend aus dem Glycerinester der Ölsäure besteht, dem geringe Mengen Palmitin- und Stearinsäure-Glycerinester sowie freie Ölsäure beigemengt sind.

Das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäure aus den Fetten der gerösteten Kaffeesamen ergab die Zahl 285,09. Es hatte also eine Zunahme des Moleculargewichtes in Folge des Röstens stattgefunden, welche auf eine teilweise Oxydation der Ölsäure schliessen lässt. Diese Annahme wird unten durch eingehende Versuche bewiesen werden.

13. Auf Grund der Ergebnisse des vorigen Abschnittes wurde noch die Bestimmung der Jodzahl in den zur Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes verwendeten Fettsäuren ausgeführt. Wenn eine teilweise Oxydation der Ölsäure stattgefunden hatte, musste sich auch eine Abnahme der Jodzahl in den Fettsäuren der Fette gerösteter Kaffeesamen ergeben.

Folgender Befund bestätigte aufs Neue die bereits ausgesprochenen Vermutungen.

Jodzahl der Fettsäuren des Fettes aus ungebranntem Kaffee 89,41
Jodzahl der Fettsäuren des Fettes aus geröstetem Kaffee 85,03

Diese Zahlen stehen aber scheinbar im Widerspruche mit den Jodzahlen, die aus den Fetten selbst erhalten wurden, da früher gezeigt wurde, dass die Jodzahl der Fette gerösteter Kaffeesamen durchschnittlich höher liegt, als die Jodzahl der Fette aus ungebranntem Samen. Jedoch ist diese Beobachtung nur darauf zurückzuführen, dass den Fetten gerösteter Kaffeesamen reducirende Röstproducte Acrolein u. s. w.) beigemengt sind, welche die Ergebnisse beeinflussen. Diese störende Wirkung kam bei der Bestimmung der Jodzahlen in den Fettsäuren dadurch zum Fortfall, dass den Alkaliseifen beim Behandeln mit Äther zum Zwecke der Entfernung der unverseifbaren Substanzen auch diese Beimengung von Röstproducten entzogen wurden.

Zur bequemeren Übersicht sind die analytischen Befunde vorstehender 13 Abschnitte in der folgenden Tabelle (S. 132) zusammengefasst worden.

Tetrachlorkohlenstoff als Extractionsmittel für Fett.

Da der Tetrachlorkohlenstoff bei der Extraction des Coffeïns sehr gute Dienste geleistet hatte, wurde versucht, ihn auch für die Extraction des Fettes zu benützen.

Zur Verwendung gelangten hier dieselben fein gemahlenen Kaffeesamen wie bisher, und wurden diese auch in der unter Fett im I. Teil dieser Arbeit angegebenen Weise vorbereitet.

Die mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Auszüge zeigten anfangs dieselbe Farbe, wie die Auszüge des Petroläthers. (Bei Rohkaffee hellgelbe, bei gebranntem Kaffee braune Farbe). Nachdem jedoch der Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand getrocknet war, um die letzten Anteile des Lösungsmittels zu verjagen, färbte er sich dunkelbraun und liess deutlich Ausscheidungen erkennen.

Es mussten also Zersetzungen des Fettes stattgefunden haben und wurden als Belegmaterial hierfür folgende Bestimmungen ausgeführt: 1. Säurezahl (cc norm. KOH für 100 g Fett) und freie Säure, 2. Verseifungszahl, 3. Ätherzahl, 4. Jodzahl.

Folgende Tabelle gibt zunächst einen Überblick über die Extractausbeuten mit Tetrachlorkohlenstoff im Vergleich zum Petroläther:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	ungebrannt		geröstet	
		Tetrachl. K. %	Petrol-äther %	Tetrachl. K. %	Petrol-äther %
1	Guatemala . .	13,213	12,994	15,418	16,005
2	Java I . . .	11,415	11,720	13,265	13,489
3	New-Granada .	13,050	12,791	13,879	14,198
4	Santos . . .	14,273	14,105	15,427	15,792

Wie aus dieser Übersicht erkannt wird, sind die Extractausbeuten des Tetrachlorkohlenstoffes durchschnittlich geringer, als die des Petroläthers.

Einen eingehenden Überblick jedoch über die Veränderung des Fettes selbst gestattet nachstehende Zusammenstellung:

Laufende Nr.	Proben 1896	Säurezahl		Verseifungszahl		Ätherzahl		Freie Säure		Jodzahl	
		CCl_4 Extract	Petrol-äther-Extract	CCl_4 Extract	Petrol-äther-Extract	CCl_4 Extract	Petrol-äther-Extract	CCl_4 Extract	Petrol-äther-Extract	CCl_4 Extract	Petrol-äther-Extract
1	roh Guatemala	13,16	8,15	176,15	151,89	168,78	147,33	3,711	2,298	75,46	78,69
2	roh Java I	11,90	7,95	175,50	149,31	168,84	144,86	3,356	2,242	75,61	81,21
3	roh New-Granada . . .	10,31	7,69	168,31	159,20	162,54	154,91	2,907	2,168	78,04	82,51
4	roh Santos	8,59	5,19	171,75	160,74	166,94	157,84	2,422	1,463	74,30	81,78
5	geröstet Guatemala	15,55	11,07	178,73	159,67	170,02	153,47	4,385	3,156	86,73	81,82
6	geröstet Java	14,72	9,98	176,84	158,42	168,40	152,83	4,151	2,845	88,77	83,17
7	geröstet New-Granada . . .	13,06	9,87	173,35	165,19	166,04	159,66	3,683	2,814	89,90	83,95
8	geröstet Santos	12,91	7,56	175,18	163,66	167,95	159,43	3,640	2,155	88,62	82,22

Laufende Nr.	Proben 1896	Guatemala			Java I			New-Granada		
		roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet
1	Gesamtfett, % der natürlichen Substanz (Petrolätherextract)	13,994	16,005	15,164	11,720	13,489	12,765	12,791	14,198	13,688
2	Farbe	Bei den Fetten der Rohkaffeesorten: hellgelb, bei denen der gerösteten Kaffeesorten dunkelbraun.								
3	Säurezahl, cc N. KOH für 100 g Fett	8,15	11,07	10,98	7,95	9,98	10,20	7,69	9,87	9,91
4	Verseifungszahl	151,89	159,67	158,92	149,31	158,42	157,81	159,20	165,19	165,87
5	Ätherzahl	147,33	153,47	152,77	144,86	152,83	152,10	154,91	159,66	160,32
6	Jodzahl	78,69	81,82	82,15	81,21	83,17	83,32	82,51	83,95	84,04
7	Reichert-Meissl'sche Zahl für 5 g Fett cc n/10 KOH	0,00	0,33	0,36	0,00	0,29	0,31	0,00	0,40	0,38
8	Freie Fettsäure, %	2,298	3,156	3,130	2,242	2,845	2,908	2,168	2,814	2,825
9	Glycerin, %	9,452	9,347	9,350	9,459	9,379	9,373	9,466	9,383	9,382
10	Neutralfett, %	90,83	90,76	90,79	90,89	91,07	91,01	90,962	91,106	91,095
11	Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren (Durchschnittswerte)	282,01	285,09	285,09	282,01	285,09	285,09	282,01	285,09	285,09
12	Refractometer (Zeiss) bei 25°	63,0	66,0	65,5	64,0	70,0	69,0	65,0	69,0	70,0
13	Brechungsindex	1,4678	1,4697	1,4694	1,4684	1,4723	1,4716	1,4691	1,4716	1,4723
14	Unverseifbare Substanzen (Durchschnittswerte), %	6,87	6,08	6,08	6,87	6,08	6,08	6,87	6,08	6,08
15	Jodzahl der Fettsäuren (Durchschnittswerte)	89,41	85,03	85,03	89,41	85,03	85,03	89,41	85,03	85,03

Laufende Nr.	Proben 1896	Santos			Preanger			Java II		
		roh	hell geröstet	Nach D.R.P. 71373 geröstet	roh	hell geröstet	mit 9% Zucker geröstet	roh	hell geröstet	mit 8% Zucker geröstet
1	Gesamtfett, % der natürlichen Substanz (Petrolätherextract)	14,105	15,792	15,070	11,020	12,144	10,655	10,630	11,682	10,211
2	Farbe	Bei den Fetten der Rohkaffeesorten: hellgelb, bei denen der gerösteten Kaffeesorten dunkelbraun.								
3	Säurezahl, cc N. KOH für 100 g Fett	5,19	7,56	7,54	8,93	11,23	11,45	5,68	8,99	9,02
4	Verseifungszahl	160,74	163,66	164,21	161,97	164,90	165,14	160,42	164,66	163,85
5	Ätherzahl	157,84	159,43	159,99	156,97	158,61	158,73	157,24	159,63	158,80
6	Jodzahl	81,78	82,22	82,51	85,02	86,14	86,96	85,33	86,74	87,02
7	Reichert-Meissl'sche Zahl für 5 g Fett cc n/10 KOH	0,00	0,24	0,26	0,00	0,45	0,28	0,00	0,34	0,28
8	Freie Fettsäure, %	1,463	2,155	2,149	2,518	3,202	3,264	1,602	2,563	2,572
9	Glycerin, %	9,539	9,450	9,451	9,430	9,343	9,336	9,525	9,408	9,407
10	Neutralfett, %	91,667	91,765	91,771	90,612	90,718	90,656	91,528	91,357	91,348
11	Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren (Durchschnittswerte)	282,01	285,09	285,09	282,01	285,09	285,09	282,01	285,09	285,09
12	Refractometer (Zeiss) bei 25°	64,0	66,0	66,0	68,0	70,0	70,0	70,0	72,0	71,5
13	Brechungsindex	1,4684	1,4697	1,4697	1,4710	1,4723	1,4723	1,4723	1,4735	1,4732
14	Unverseifbare Substanzen (Durchschnittswerte), %	6,87	6,08	6,08	6,87	6,08	6,08	6,87	6,08	6,08
15	Jodzahl der Fettsäuren (Durchschnittswerte)	89,41	85,03	85,03	89,41	85,03	85,03	89,41	85,03	85,03

Hieraus geht hervor, dass in Folge der hohen Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffes und in Folge der erforderlichen Erwärmung des Extractes, um den letzten Rest des Lösungsmittels zu vertreiben, eingreifende Veränderungen des Fettes vor sich gehen. Die Säurezahl und somit der Gehalt an freier Säure erhöht sich bedeutend, und halten hiermit die Verseifungszahl und die Ätherzahl Schritt. Die Jodzahl ist bei den Rohkaffeefetten in Folge der durch die Erwärmung des Fettes eingeleiteten Oxydation niedriger als im Petrolätherextracte, jedoch steigt sie erheblich in den Extracten des gerösteten Kaffees, denen der Tetrachlorkohlenstoff mehr Reductionsproducte zu entziehen scheint.

Aus den Versuchen geht also zur Genüge hervor, dass der Tetrachlorkohlenstoff für Fettextractionen ungeeignet ist.

Es sei noch erwähnt, dass zu den Versuchen ein durch wiederholtes Ausschütteln mit Soda und Wasser und alsdann durch Trocknen und Fractionirung gereinigtes Präparat Verwendung fand.

Studien über die Veränderung der Fettsäuren beim Rösten des Kaffeesamens.

Bei der Bestimmung des mittleren Moleculargewichtes der Fettsäuren hatte sich ergeben, dass dieses nach dem Rösten des Kaffees in den Fetten zugenommen hatte, während die Jodzahl der Fettsäuren gesunken war.

Aus diesen Beobachtungen wurde geschlossen, dass bei der Röstung des Kaffees eine teilweise Oxydation der Ölsäure stattfindet.

Es ist bekannt, dass beim Einblasen von Luft in erhitzte fette Öle, welche Glieder der Ölsäurereihe als Glyceride enthalten, sich die Triglyceride der ungesättigten Säuren teilweise (je nach der Dauer der Einwirkung bis zu 40 und mehr Procent) in Glyceride der entsprechenden Oxyfettsäuren verwandeln, ohne dass eine erhebliche Zunahme an freien Fettsäuren zu bemerken ist.

Hazura[14]) fand, dass Ölsäure an Alkali gebunden, schon bei sehr gemässigter Oxydation mit Permanganat in Dioxystearinsäure übergeht nach der Gleichung: $C_{18} H_{34} O_2 + H_2 O + O = C_{18} H_{34} (OH)_2 O_2$, während bekanntlich die Ölsäure im reinen Zustande beim Stehen an der Luft durch Oxydation unter Bildung flüchtiger Fettsäuren ranzig wird.

Es wurde daher vermutet, dass sich auch wegen der Zunahme des Moleculargewichtes das Glycerintrioleat des Kaffeefettes beim Rösten teilweise in den Glycerinester der Dioxystearinsäure umgewandelt hatte, und wurde, um dies zu erfahren, in folgender Weise vorgegangen:

Etwa 50 g Fett bezw. Petrolätherextract aus gerösteter Kaffeebohnen wurden mit einer 20% alkoholischen Ätznatronlösung in einem Schott'schen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vollständig verseift und alsdann durch Absaugen vom Alkohol befreit. Die Seife wurde darauf in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein genau neutralisirt. Der Lösung wurden darauf durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther die unverseifbaren Substanzen und Röstproducte entzogen. Alsdann wurde die Seifenlösung weiter mit Wasser verdünnt und mit Bleiacetatlösung gefällt. Der Niederschlag, welcher alle Fettsäuren in Form ihrer neutralen Bleisalze enthielt, wurde abgesaugt und im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde er im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Hilfe von wasserfreiem Äther von den Bleisalzen der ungesättigten Fettsäuren getrennt. Die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren wurden sodann mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren in Äther aufgenommen, die erhaltene ätherische Lösung wiederholt mit gekochtem (luftfreiem) Wasser gewaschen, getrocknet, und durch Destillation vom Äther befreit.

Die auf diese Weise rein erhaltenen ge-

[14]) Real-Encyclopaedie der gesamten Pharmacie VII. 426, mitgeteilt von Benedikt.

sättigten Fettsäuren wurden in 70% Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde wiederholt mit einer geringen Menge einer 70% alkoholischen Baryumacetatlösung versetzt und in diesen fractionirten Fällungen in üblicher Weise der Procentgehalt an Ba bestimmt.

Es wurden in den ersten drei Fractionen folgende Werte erhalten:

1. 17,61% Ba, 2. 17,72% Ba, 3. 17,81% Ba. Da das dioxystearinsaure Baryum 17,86% Ba enthält, war seine Anwesenheit hierdurch nachgewiesen.

Es wurden ferner noch fractionirte Fällungen mit 19,36% Ba, 19,54% Ba, 21,21% und 21,16% Ba erhalten, welche dem stearinsauren Baryt (19,48% Ba) und palmitinsauren Baryt (21,17% Ba) entsprechen.

Es war somit die Anwesenheit von Dioxystearinsäure nachgewiesen und damit auch die Zunahme des Moleculargewichtes der Fettsäuren im Fette nach dem Rösten erklärt.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurde die auch bei obigem Verfahren erhaltene ätherische Lösung von den Bleisalzen der ungesättigten Fettsäuren in entsprechender Weise gereinigt, der Äther im Wasserstoffstrom abdestillirt und die hinterbliebene Ölsäure unverzüglich zu folgenden Bestimmungen verwandt: 1. Das Moleculargewicht in oben angegebener Weise; es wurde gefunden 281,97, berechnet 281,45. 2. Die Jodzahl; gefunden 89,95, theoretisch 90,07. 3. Der Ba-Gehalt des Barytsalzes; gefunden 19,48% Ba, berechnet 19,59% Ba. Es lag demnach auch im Fette des gerösteten Kaffees an ungesättigten Fettsäureglycerinestern nur das Glycerid der Ölsäure vor.

Das Moleculargewicht der freien Fettsäuren.

Bei der Berechnung der freien Fettsäure aus der Säurezahl wurde bereits erwähnt, dass das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäure identisch ist mit dem mittleren Moleculargewichte der Gesamtsäuren des Fettes. Um hierfür den Beweis zu erbringen, wurden je 50 g Fett aus ungebranntem und gerösteten Kaffee in zwei Teilen Äther und einem Teil Alkohol, welche zunächst genau neutralisirt und wieder abdestillirt waren, gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und die freie Säure mit verdünnter Lauge genau abgestumpft. Nach dem Verdunsten des Atheralkohols wurde der Rückstand auf's Neue in Äther aufgenommen. Auf diese Weise wurde das Neutralfett und die anderen störenden Stoffe (Unverseifbare Substanzen, Röstproducte etc.) entfernt, während die gebildeten Natronseifen der freien Fettsäuren ungelöst zurückblieben. Diese wurden alsdann mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren in Äther aufgenommen. Nachdem die ätherische Lösung mit ausgekochtem (luftfreiem) Wasser zur Entfernung der Salzsäure behandelt war, wurde diese getrocknet, alsdann der Äther in einem gewogenen Kolben verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen im Vacuum in früher angegebener Weise titrirt. Es wurden auf diese Weise folgende Werte gefunden: Mittleres Moleculargewicht der freien Fettsäuren a) des Rohkaffeefettes 281,93, b) des Fettes aus gebranntem Kaffee 284,85. Wie oben schon mitgeteilt, wurde als mittleres Moleculargewicht der Gesamtfettsäuren a) des Rohkaffeefettes 282,01, b) des Fettes aus geröstetem Kaffee 285,09 gefunden.

Es sind also demnach die mittleren Moleculargewichte der freien Fettsäuren identisch mit denjenigen der Gesamtfettsäuren.

Die unverseifbaren Bestandteile.

Die unverseifbaren Substanzen wurden, wie oben näher ausgeführt wurde, durch Behandeln der im Vacuum getrockneten Natronseifen der Fettsäuren mit über metallischem Natrium getrocknetem Äther erhalten. Sie stellten eine wachsartige gelbliche Masse dar, welche nach vorsichtigem Umkrystallisiren reichlich mit weissen nadelförmigen Krystallen durchsetzt war, die büschelförmig angeordnet und zuweilen astförmig verzweigt waren. Zur Identificirung wurden die Krystalle zunächst mechanisch von dem sie begleitenden wachsartigen Körper ge-

trennt und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 131 bis 132° und ergaben die Reactionen des Phytosterins, indem eine Lösung in Chloroform mit gleichen Teilen conc. Schwefelsäure versetzt, sich schön rot färbte, während die unten befindliche Schwefelsäure grün fluorescirte. Die rotgefärbte Chloroformlösung wurde darauf in einer Porzellanschale verdunstet. Es trat zunächst eine blaue, dann grüne und schliesslich grünlich-gelbe Färbung ein. Ebenso wurde eine Lösung des Körpers in Essigsäureanhydrid auf tropfenweisen Zusatz von conc. Schwefelsäure zuerst rot, dann blau und schliesslich grün.

Wie schon oben angegeben, betrug der durchnittliche Gehalt des Rohkaffeefettes an unverseifbaren Substanzen 6,87 %, während sich in den Fetten der entsprechenden gerösteten Kaffeesorten nur 6,08 % fanden. Es hatte also eine Abnahme von 0,79 % des Fettes (= 11,5 % der unverseifbaren Substanzen) stattgefunden, die grösstenteils auf eine Sublimation des Phytosterins zurückzuführen sein dürfte, da das Wachs der gerösteten Kaffeefette weniger stark mit Krystallen durchsetzt war.

Die Farbe und die Eigenschaften des wachsartigen Körpers waren bei den Fetten der rohen und gerösteten Kaffeesorten dieselben. Die Consistenz entsprach etwa der des Bienenwachses. Der Schmelzpunkt lag bei 60—61°. Der Körper war vollkommen löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Aceton und heissem Alkohol; er färbte sich bei andauerndem Erwärmen mit starker alkoholischer Kalilauge dunkelbraun und war frei von Stickstoff und Schwefel.

II.

Studien über die Bestimmung des Coffeïns in den Samen der Kaffeepflanze und in den Theeblättern.

Die genaue Bestimmung des Coffeïns im Kaffee wird durch dessen hohen Fettgehalt sehr erschwert, und hatte dieser Übelstand bei den bisher üblichen Methoden einen zum Teil sehr wesentlichen Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse.

Zur Trennung des letzten Fettrestes vom Coffeïn beschränkte man sich im Allgemeinen darauf, das bei den einzelnen Methoden erhaltene Rohcoffeïn mit Wasser auszukochen, das Filtrat einzudampfen und den Rückstand vereinbarungsgemäss als Reincoffeïn anzugeben, ohne den Beweis zu erbringen, dass auch wirklich reines Coffeïn vorlag. Ferner wurden auch durch die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Entfärbungsmittel gewöhnlich bei geröstetem Kaffee nicht vollkommen farblose Coffeïnauszüge erzielt.

Wenn sich auch durch Beobachtungen ergab, dass wässerige Coffeïnlösungen beim kräftigen Schütteln mit Petroläther an letzteren kein Coffeïn abgaben, so hatten trotzdem Versuche, das nach früheren Methoden erhaltene Rohcoffeïn mit Wasser auszukochen und die erhaltene Lösung mit Petroläther zur Befreiung vom Fett auszuschütteln, keine befriedigenden Ergebnisse.

Die Zahl der in der Litteratur angeführten Methoden zur Bestimmung des Coffeïns in den Kaffeesamen und in den Theeblättern ist eine sehr grosse. Eine übersichtliche Zusammenstellung und vergleichende kritische Prüfung der bis 1890 erschienenen Arbeiten findet sich in Hilger's Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen, Heft III, von C. Kornauth und J. Vité. Seitdem wurden neue bezw. Änderungen älterer Methoden von P. Dvorkovitsch[1]), A. H. Allen[2]), N. W. Socoloff[3]), Guillot[4]), Grandval und Lajoux[5]), Herlant[6]) und Trillich und Goeckel[7]) in Vorschlag gebracht.

Legt man den bisher üblichen Verfahren die zur Beseitigung der Farbstoffe und der Gerbsäure aus den Kaffee- und Theeauszügen angegebenen Mittel zu Grunde, so kann man die Methoden in folgende Gruppen einteilen:

I. Ätzkalk verwenden: 1. Petrik[8]), 2. Schimoyama und A. Meyer[9]), 3. Ledden-Hulsebosch[10]), 4. Paul und Cownley[11]), 5. Spencer[12]), 6. Guillot[13]), 7. Herlant[6]).

II. Kalkmilch verwenden: P. Cazeneuve und O. Caillol[14]).

III. Baryumhydroxyd verwendet: P. Dvorkovitsch[1]).

IV. Bleiessig bezw. Bleihydroxyd

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1891. 465.

[2]) Pharm. Journ. and Transact. 1892. Nr. 1159, 213.

[3]) Chem.-Ztg. 1892 506.

[4]) Arch. de Médicine militaires. 1893; durch Apotheker-Ztg. 1893. 132.

[5]) Journ. de Pharm. et de Chem. 1893.

[6]) Documents sur la composition normale des principaux. denrées alimentaires. Bruxelles 1895. 204.

[7]) Diese Ber. 1897. IV. 78.

[8]) Wiggers, Husemann. 1875. 142.

[9]) Originalarbeit über japanische Theecultur. 1885.

[10]) Pharmaceut. Centralhalle. 1886.

[11]) Pharm. Journal and Transact. 1887. 417.

[12]) Journal Chemie. 1890. IV. 158.

[13]) Archiv de Médecine et de Pharmacie. 1893; durch Apotheker-Ztg. 1893. 132.

[14]) Berliner Berichte. 1877. IX. 243.

verwenden: 1. Peligot[15]), 2. Hilger[16]), 3. Vité[17]), 4. A. H. Allen[2]).

V. Soda und Bleioxyd verwendet: J. M. Eder[18]).

VI. Magnesia verwenden: 1. Mulder[19]), 2. Claus[20]), 3. Jwanow[21]), 4. Markownikoff[22]), 5. Wynter-Blyth[23]), 6. Dragendorff[24]), 7. Hilger[25]), 8. Eder[26]), 9. Tittelbach[27]), 10. Lösch[28]), 11. Kellner[29]), 12. Comaille[30]), 13. N. W. Socoloff[3]).

VII. Kohle verwenden: Legrip und Petit[31]).

VIII. Mercuriacetat und Magnesiumoxyd verwenden: Domergue u. Nikolas[32]).

Als Extractionsflüssigkeiten dienten vornehmlich:

a) Äther bei den Methoden von Mulder, Claus, Dragendorff, Jwanow, Petrik und Tittelbach;

b) Benzol bei denen von Markownikoff, Domergue und Nikolas und Eder;

c) Chloroform bei denen von Cazeveure und Caillol, Legrip u. Petit, Waage, Hilger, Lösch, Paul und Cownley, Comaille, Dvorkovitsch, Grandval und Lajoux, Herlant, Socoloff und Allen;

d) Essigäther bei den von Trillich und Goeckel angegebenen Modificationen der Methoden Hilger und Socoloff.

Von einer ausführlicheren Wiedergabe dieser Methoden nehmen wir der grossen Anzahl wegen Abstand.

Bevor zu den Versuchen übergegangen wurde, eine verbesserte Coffeïnbestimmung auszuarbeiten, war es nötig, Vorversuche über die Einwirkung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Bleihydroxyd, Natriumcarbonat und Ammoniak auf reines Coffeïn anzustellen, überhaupt das Wesen der seither bekannt gewordenen Bestimmungsmethoden von Coffeïn näher zu beleuchten.

Wurtz[33]) fand schon 1850, dass sich bei der Destillation von Ätzkali mit Coffeïn aus letzterem Methylamin bildet, welches ein Jahr zuvor auch Rochleder bei der Einwirkung von Chlor auf Coffeïn erhalten hatte. Mulder[34]) behandelte Coffeïn mit Barytwasser und gab an, dass es beim Erwärmen hierbei in Alkohol, Ammoniumformiat und Cyansäure und letztere wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerfalle. A. Strecker[35]), welcher die Einwirkung von Ätzbaryt auf Coffeïn genauer untersuchte, widerlegte die von Mulder gemachten Angaben und fand, dass das Coffeïn hauptsächlich unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in Coffeïdin zerfiel nach der Gleichung: $C_8 H_{10} N_4 O_2 + H_2 O = C_7 H_{12} N_4 O + C O_2$.

Als Nebenproducte wurden ausserdem Ammoniak, Methylamin und andere nicht näher untersuchte Substanzen gefunden. Aus diesen isolirte O. Schultzen[36]), welcher Coffeïn mit Barytwasser 60 Stunden lang gekocht hatte, Ameisensäure und einen Körper $C_3 H_7 N O_2$. Letzteren erkannten Rosengarten u. Strecker[37]) als Sarkosin und bestätigten die von Schulzen für die vollständige Zersetzung des Coffeïns durch andauernde Einwirkung von Ätzbaryt aufgestellte Gleichung:

[15]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1865. 205 ff.
[16]) Archiv d. Pharmacie. 23. 827.
[17]) Mitteil. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chemie. Erlangen 1890. III. 113.
[18]) Zeitschr. für analyt. Chemie. 1880. 371.
[19]) Wiggers, Husemann. 1873. 148.
[20]) Zeitschr. für analyt. Chemie 1865. 205.
[21]) Ebendaselbst.
[22]) Berliner Berichte. 1876. IX. 1312.
[23]) Wiggers, Husemann. 1878. 156.
[24]) Pharmaceut. Centralhalle. 1880. 192.
[25]) Handbuch der Hygiene. I. 278.
[26]) Wiggers, Husemann. 1883/84. 330.
[27]) Archiv der Pharmacie. 1887. 171.
[28]) Pharm. Zeitschr. f. Russland. 1887. 177.
[29]) Landwirtsch. Versuchsstation. 33. 378.
[30]) König, Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. II. 1055.
[31]) Berliner Berichte. 1877. X. 731.
[32]) Chem.-Ztg. 1892. XVI. Rep. 126.
[33]) Compt. rend. **30**, 9.
[34]) Annal. Chem. Pharm. 28, 321.
[35]) Ebendaselbst. 123, 360.
[36]) Zeitschrift für Chemie. 1867.
[37]) Annal. Chem. Pharm. 157, 1.

$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NH_2 . CH_3 + NH_3 + HCO . OH + CH_2 \begin{cases} NH . CH_3 \\ CO . OH \end{cases}$

R. Maly und Andreasch[38]) fanden 1883, dass bei der Einwirkung von starken Basen auf Coffeïn das Coffeïdin erst als secundäres Erzeugnis entsteht. Zu dem Zwecke behandelten sie das Coffeïn bei Temperaturen bis zu 30°, um die störende Bildung von Zersetzungsproducten zu vermeiden, mit Kali- und Natronlauge und erhielten auf diese Weise Coffeïdincarbonsäure nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_8H_{12}N_4O_3$, welche beim Kochen mit Wasser glatt in Coffeïdin und Kohlensäure zerfiel. $C_8H_{12}N_4O_3 = C_7H_{12}N_4O + CO_2$.

Um zu prüfen, ob frisch bereitete Kalkmilch beim Erwärmen zersetzend auf Coffeïn einwirkt, wurden 0,68 g reinen, bei 100° getrockneten Coffeïns in einem 500 cc fassenden Rundkolben von böhmischem Glase mit Kalkmilch über Asbestpapier zum Sieden erhitzt und die entwickelten Dämpfe mittels eines Kugelrohres und Kühlers in eine Volhard'sche Vorlage geleitet, welche 10 cc $^n/_{10}$ SO_4H_2 enthielt. Nach $4^1/_2$ stündigem Kochen wurde die vorgelegte Schwefelsäure vorsichtig in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, einige Minuten zum Sieden erhitzt, um etwa aufgenommene Kohlensäure zu entfernen, und unter Zusatz von einigen Tropfen Lacmustinctur mit $^n/_{10}$ NH_3 zurücktitrirt. Es wurden hierzu 2,8 cc $^n/_{10}$ NH_3 verbraucht. Es waren demnach 0,01008 Stickstoff als Methylamin und Ammoniak übergegangen, entsprechend 5,13% N des Gesamtstickstoffgehaltes des angewandten Coffeïns. Hieraus folgt, dass 6,84% des angewandten Coffeïns vollständig nach der von Schultzen aufgestellten Gleichung bei der Reaction zersetzt worden waren. Es konnte in Folgedessen auch bestimmt vermutet werden, dass ein weiterer Teil des angewandten Coffeïns unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser in Coffeïdin zerfallen war, und wurden, um dies zu erkennen, 1,5 g Coffeïn in 200 g Wasser gelöst, mit Kalkmilch versetzt und auf dem Wasserbade unter Zusatz von zum Brei angeschüttelten Filtrirpapier unter Umrühren zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform im Soxhlet'schen Extractionsapparate ausgezogen. Nach Verdunsten des Chloroforms bestand der Rückstand aus weissen, seidenglänzenden Krystallen, die sich durch die Amalinsäurereaction als Coffeïn erwiesen, und über ihnen lagen dicke, rötlich gefärbte, ölige Tropfen (etwa 30% des Gesamtrückstandes). Von diesen wurden 0,196 g vorsichtig abgegossen und zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwandt. Zur Bindung des entwickelten Ammoniaks und Methylamins wurden 46,3 cc $^n/_{10}$ SO_4H_2 verbraucht, welche 33,07% N der angewandten Substanz entsprechen. Da reines Coffeïdin 33,33% N enthält, bestanden die öligen Tropfen aus fast reinem Coffeïdin. Es erhellt hieraus, dass Ätzkalk bezw. frisch bereitete Kalkmilch in hohem Maasse zersetzend auf Coffeïn einwirken und in Folge dessen zu einem quantitativen Coffeïn bestimmungsverfahren nicht verwendet werden können.

Nachdem vorstehende Beobachtungen gemacht waren, erschien eine Arbeit von Gaue[39]), der ebenfalls fand, dass bei der Einwirkung von Kalk auf Coffeïn etwa 50% Verluste eintreten.

Auch in der soeben veröffentlichten Abhandlung von Trillich und Goeckel teilen diese mit, dass sie bei dreitägiger Einwirkung von Kalk auf eine auf dem Wasserbade erwärmte Coffeïnlösung nur 27,6% des angewandten Coffeïns zurückerhielten, jedoch gibt diese Arbeit keinen Aufschluss über die bei der Einwirkung des Kalkes beobachteten Zersetzungsproducte.

Es wurden hierauf Versuche angestellt um zu erfahren, ob auch Bleihydroxyd beim Erwärmen mit einer wässerigen Lösung von Coffeïn auf letzteres einen zersetzenden Einfluss ausübt. Hierzu wurde das Bleihydrat durch Fällen einer Bleinitratlösung I. mit Ammoniak und wiederholtes Auswaschen des Niederschlages und II. mit einer berechneten Menge Natronlauge und eben-

[38]) Monatshefte für Chemie. IV. 369.

[39]) Chemikerztg. Rep. 1896. 113.

falls häufig wiederholtes Auswaschen des Niederschlages, dargestellt.

Von dem nach I dargestellten Bleihydrat wurden etwa 20 g zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, um die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen, und alsdann mit einer Lösung von 0,63 Coffeïn in 250 g Wasser drei Stunden in einem Schott'schen Kolben in der bei der Einwirkung von $Ca(OH)_2$ auf Coffeïn beschriebenen Weise zum Sieden erhitzt. Die in der Vorlage befindlichen 10 cc $^n/_{10}$ SO_4H_2 verbrauchten zum Zurücktitriren 10 cc $^n/_{10}$ NH_3-Lösung. Es war demnach kein Ammoniak bzw. Methylamin abgespalten worden. Der Inhalt des Kolbens wurde alsdann auf dem Wasserbade unter Zusatz von mit Wasser zum Brei angeschütteltem fettfreiem Filtrirpapier zur Trockene verdampft und mit Chloroform ausgezogen. Das wiedererhaltene Coffeïn, 0,627 g, war rein weiss, also frei von Coffeïdin und zeigte den Schmelzpunkt 230,5. Es hatte demnach bei diesem Vorgange keine Zersetzung stattgefunden.

Abweichend hiervon verhielt sich das nach II dargestellte Bleihydrat. Bei der Fällung von Bleinitrat mit Alkalihydroxyd entstehen, selbst wenn auch der Zusatz des Letzteren genau berechnet ist, stets basische Salze und scheinen geringe Mengen der Laugen selbst durch andauerndes Auswaschen des Niederschlages nur sehr schwer vollständig zu entfernen zu sein, worauf das Ergebnis nachfolgenden Versuches zurückzuführen sein dürfte.

Etwa 20 g des nach II dargestellten Bleihydroxydes wurden mit einer Lösung von 2,03 g Coffeïn in 250 cc Wasser drei Stunden in oben angegebener Weise behandelt. Die in der Volhard'schen Vorlage befindlichen 10 cc $^n/_{10}$ SO_4H_2 brauchten zum Zurücktitriren 6 cc $^n/_{10}$ NH_3, es waren demnach 4 cc $^n/_{10}$ SO_4H_2 zur Bindung des entwickelten Ammoniaks und Methylamins verbraucht, welche 0,005 g N = 0,955 % Gesamtstickstoff des angewandten Coffeïns entsprechen. Der Rückstand im Kolben wurde gleichfalls auf dem Wasserbade eingedampft und demselben mit Chloroform das Coffeïn entzogen. Dieses zeigte sich auch durch Spuren von öligem Coffeïdin verunreinigt. In Folge dessen ist es erforderlich, das nach I dargestellte Bleihydrat zur Bestimmung des Coffeïns nach Vité zu verwenden.

Die hierauf in gleicher Weise angestellten Versuche der Einwirkung von Magnesia auf Coffeïn verliefen vollständig negativ; das Coffeïn blieb vollkommen unverändert, so dass die Methoden der Coffeïnbestimmung in Kaffee und Thee, bei denen Magnesia zur Verwendung gelangt, in dieser Hinsicht ebenso einwandfrei sind, wie das Verfahren, bei dem aus Bleinitrat mit Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd zur Verwendung kommt.

Es dürfte an dieser Stelle auch noch erwähnt sein, dass die Reinigung des Rohcoffeïns mit Tierkohle wenig Erfolg zeigt und dass ferner die Tierkohle stets Coffeïn zurückhält.

Unsere Versuche, eine zufriedenstellende Bestimmung des Coffeïns zu erreichen, zielten zunächst darauf hin, vollständig klare (also fettfreie) Kaffeeauskochungen zu erhalten und zugleich die färbenden Bestandteile in einer für Coffeïn unschädlichen Weise zu entfernen. Es kam zunächst die Wirkung des Aluminiumhydroxydes in statu nascendi in Erwägung.

Schon Beckmann[40]) hatte 1865 zur Bestimmung des Coffeïns im Thee vorgeschlagen, die Theeblätter mit einer Sodalösung auszuziehen und später in dem Auszuge durch Zusatz von Alaun und Soda eine Fällung von Aluminiumhydroxyd zu erzeugen. So sehr auch die Auskochung mit Soda, die bekanntlich äusserst leicht die vegetabilischen Zellen aufschliesst, vorteilhaft erschien, musste jedoch zunächst versucht werden, ob nicht die längere Behandlung einer siedenden Sodalösung mit reinem Coffeïn auf letzteres einen zersetzenden Einfluss ausübt. Zu dem Zwecke wurde in der oben bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Coffeïn beschriebenen Weise verfahren und gefunden, dass nach dreistündigem Kochen einer Coffeïnlösung mit Soda 1,98 % des Coffeïnstickstoffes als Ammoniak und

[40]) Zeitschr. für analyt. Chem. 1865. 205.

Methylamin abgespalten wurden. Infolge dieser Erfahrung wurde nun der Kaffee mit möglichst viel Wasser ausgekocht, der Auszug auf etwa 60—80° abgekühlt, alsdann eine Lösung von basischem Aluminiumacetat zugesetzt, kurze Zeit erwärmt, darauf mit der Hälfte der zur Bindung der Essigsäure an Natrium nötigen Menge Natriumbicarbonat versetzt, nochmals einige Minuten aufgekocht, um alles Alluminium als Hydroxyd zur Fällung und etwaige mitgerissene Spuren von Coffeïn wieder in Lösung zu bringen, und nach dem Erkalten filtrirt. Das vollkommen klare Filtrat wurde unter Zusatz von gepulvertem Aluminiumhydroxyd und zum Brei angeschütteltem fettfreiem Filtrirpapier eingedampft. Es wurde hierdurch erzielt, dass der Kaffeeauszug bis zum vollständigen Austrocknen immer essigsauer war. Reines Coffeïn wird bei dieser Behandlung nicht angegriffen, wie wiederholte Versuche ergaben, zudem ist auch reines Coffeïn selbst in heissem Eisessig unzersetzt löslich. Etwa bei vorstehendem Verfahren gebildetes Coffeïnacetat hat auf die Ergebnisse keinen Einfluss, da es schon beim Liegen an der Luft, sehr schnell aber beim Trocknen im Wassertrockenschranke seine Essigsäure abspaltet, dagegen werden alle übrigen etwa vorhandenen basischen Körper, namentlich die basischen Röstproducte des Kaffees von der Essigsäure gebunden und dadurch an dem Übergang in das Extractionsmittel gehindert. Zum vollständigen Trocknen des Coffeïns im Wassertrockenschranke genügen etwa zwei Stunden. Es geht hierbei, wie schon frühere Versuche ergaben, die neuerdings von Trillich und Göckel bestätigt wurden, kein Coffeïn verloren, da Coffeïn ebensowenig beim Trocknen bei 100° wie beim Abdampfen wässeriger Lösungen flüchtig ist[41]).

Wie schon erwähnt, wurde der Kaffeeauszug mit zum Brei angeschütteltem fettfreiem Fliesspapier und etwas erneut zugegebenem Aluminiumhydroxyd versetzt. Durch den Zuzatz von Filtrirpapier beim Eindampfen wird ein doppelter Zweck erreicht. Er veranlasst nicht nur einen voluminösen Rückstand, der sich leicht quantitativ von der Porzellanschale ablöst, sondern auch ausserdem ein sehr vollkommenes Durchdringen der Extractionsflüssigkeit. Das ferner zugesetzte Aluminiumhydroxyd bindet den letzten Rest der Farbstoffe. Bisher war es vielfach üblich, beim Eindampfen von Extracten Seesand zuzusetzen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten sehr unbefriedigende Ergebnisse. Trotzdem nämlich guter Quarzsand längere Zeit im hessischen Tiegel geglüht und alsdann mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt und gründlich mit Wasser ausgewaschen war, konnten ihm mit verschiedenen Extractionsflüssigkeiten wie Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff u. a. für den zu erreichenden Zweck nicht unwesentliche Mengen löslicher Körper entzogen werden.

Bei der Auswahl der Extractionsflüssigkeit lieferte reiner Tetrachlorkohlenstoff die besten Ergebnisse, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, zu der Auszüge aus geröstetem Preanger-Kaffee zur Verwendung gelangten. (Siehe Tabelle Seite 150.)

Es erübrigt nun den Beweis zu führen, dass das nach dem von uns angegebenen Verfahren erhaltene Coffeïn auch reines Coffeïn ist. Zu dem Zwecke wurde dieses in wenig Chloroform aufgenommen und die Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die farblosen seidenglänzenden Nadeln zeigten ausser den qualitativen Reactionen des Coffeïns auch den Schmelzpunkt bei 230,5°. Es waren nur Spuren einer Verunreinigung am oberen Rande der Krystallisirschale zu bemerken. Eine Elementaranalyse der Krystalle lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für wasserfreies Coffeïn:	gefunden:
C	49,48 %	49,42 %
H	5,16 „	5,18 „
N	28,72 „	28,73 „
O	16,64 „	16,67 „

Schon Kjeldahl[42]) hatte mitgeteilt, dass

[41]) Vité, Hilger's Mitteilungen a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. Erlangen. III. 128 ff.

[42]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883.

	Extractionsflüssigkeit	Farbe der Flüssigkeit nach vollendeter Extraction	Farbe des Roh-Coffeïns	Gewicht des Roh-Coffeïns %	N-Gehalt des Roh-Coffeïns auf Reincoffeïn berechnet %	Dauer der Extraction
1	Methylalkohol (über geglühtem Marmor getrocknet und fractionirt)	tief braun	braune, stark verunreinigte Masse	—	—	8 Stunden
2	Aceton (wie Methylalkohol gereinigt) . .	gelbbraun	braun	—	—	12 „
3	Äther (alkohol- und wasserfrei)	gelblich	bräunlich	1,20	1,00	20 „
4	Tetrachlorkohlenstoff (gewöhnl. Handelsware)	gelblich	bräunlich	1,15	0,995	10 „
5	Benzol (chemisch rein)	gelblich	gelbbraun	1,05	0,99	15 „
6	Chloroform	gelb	bräunlich	1,25	0,98	8 „
7	Schwefelkohlenstoff (chemisch rein) . . .	fast farblos	Spuren von Färbung	0,99	0,96	20 „
8	Petroläther (Siedepunkt 30—50°) . . .	vollkommen farblos	farblos	1,08	1,01	36 „
9	Tetrachlorkohlenstoff (chemisch rein) . .	vollkommen farblos	farblos	1,012	0,992	12 „
10		vollkommen farblos	farblos	1,00	0,998	8 „

die Stickstoffbestimmungen des Coffeïns nach dem von ihm bearbeiteten Verfahren sehr gute Werte liefere, und fanden wir diese Angaben auf das genaueste bei Versuchen mit der von Bremer beschriebenen Modification des Verfahrens bestätigt. Letztere besteht im wesentlichen darin, dass man einen hinreichend grossen (in diesem Falle 250 cc fassenden) weithalsigen Zersetzungskolben anwendet, mit Phosphorschwefelsäure, einer Spur CuO und 2—3 Tropfen Platinchlorid verbrennt (Dauer bei Coffeïn 20 Minuten), die Säure in Wasser (ca. 75 cc) aufnimmt und den Kolben alsdann mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliesst. Durchbohrung 1 enthält einen gut verschliessbaren Trichter zum Eintragen der Kalilauge, Durchbohrung 2 das Ammoniakdestillationsrohr nebst Kühler, welcher in eine Volhard'sche Vorlage mündet und durch Durchbohrung 3 wird mittels eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres Wasserdampf eingeleitet. Es ist also auf diese Weise ein Verlust an Ammoniumsalz bezw. Ammoniak vollständig ausgeschlossen. Es wurden bei Versuchen mit reinem Coffeïn folgende Ergebnisse erzielt:

Angewandtes Coffeïn:	Gefundenes Coffeïn:
0,0783	0,0781
0,3136	0,3133

In oben angeführter Extractionstabelle sind die Werte für reines Coffeïn auf diese Weise aus dem Rohcoffeïn bestimmt, ebenso bei den unten folgenden Tabellen der untersuchten Kaffee- und Theeproben. Wie aus letzteren ersichtlich ist, beträgt die Verunreinigung des aus 15 g angewandter Substanz erhaltenen Rohcoffeïns nur 2—4 mg, ein Zeichen, dass nur Spuren von Verunreinigung noch vorliegen. Es sind infolgedessen in der Regel für die Handelsanalyse die durch Wägung erhaltenen Coffeïnwerte direct verwendbar, will man jedoch absolut genaue Werte bekommen, so bedient man sich zur Correctur der angeführten Stickstoffbestimmungsmethode.

Diese Ansicht, die wir bereits im Februarheft dieser Berichte mit einer kurzen Beschreibung unseres Verfahrens als vorläufige Mitteilung veröffentlichten, wird auch durch die inzwischen erschienene Arbeit von Trillich und Goeckel bestätigt. Genannte Autoren beschäftigten sich gleichfalls mit einer Kritik der früheren Methoden und halten von diesen die von ihnen vorgenommene Modification der älteren Hilger'schen und Socoloff'schen für empfehlenswert. Für letztere geben sie folgende Fassung an: „10 g fein gemahlener nicht getrockneter Kaffee werden in einem Scheidetrichter, in dem sich ein

Glaswollfilter befindet, mit Ammoniak befeuchtet, eine halbe Stunde stehen gelassen, mit 200 cc Essigäther übergossen und unter öfterem Umschwenken 12 Stunden behandelt. Nach dem Abfiltriren wird dreimal mit je 50 cc Essigäther nachgespült, der Essigäther abdestillirt, der Rückstand mit Magnesiamilch gekocht, filtrirt und zur Trockene verdampft. Nun wird mit Essigäther oder Chloroform das Coffeïn gelöst und entweder in eine gewogene Schale oder in einen Kjeldahl'schen Kolben filtrirt, das Lösungsmittel abdestillirt und das Coffeïn gewogen oder aus seinem Stickstoff berechnet Das letztere ist das genauere." Die von uns mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse sind unten näher ausgeführt.

Da sich erwarten liess, dass unser Verfahren bei Thee ebenso gut verwendbar sein würde wie beim Kaffee, wurden in dieser Richtung ebenfalls Versuche angestellt, die zu einem günstigen Ergebnis führten. Das Verfahren dürfte in dem früher schon mitgeteilten Wortlaute hier nochmals eine Stelle finden:

20 g feingemahlenen Kaffees bezw. zerriebenen Thees (Rohkaffee ist vor dem Mahlen im Wassertrockenschranke möglichst auszutrocknen) werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem Becherglase einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht, wozu bei Rohkaffee 3 Stunden, bei geröstetem Kaffee und bei Thee $1^1/_2$ Stunden erforderlich sind. Man lässt dann auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g einer Lösung von basischem Aluminiumacetat (Liquor Aluminii acetici des deutschen Arzneibuches) und während des Umrührens allmählich 1,9 g Natriumbicarbonat zu, kocht nochmals etwa 5 Minuten auf und bringt das Gesamtgewicht nach dem Erkalten auf 1020 g. Nun wird filtrirt, 750 g des völlig klaren Filtrates, entsprechend 15 g Substanz, mit 10 g gefällten, gepulverten Aluminiumhydroxydes und etwas mit Wasser zum Brei angeschütteltem Filtrirpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat 8—10 Stunden mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Als Siedegefäss dient zweckmässig ein Schott'scher Rundkolben von etwa 250 cc, der über freiem Feuer auf Asbestpapier erhitzt wird. Der Tetrachlorkohlenstoff, der stets völlig farblos bleibt, wird schliesslich abdestillirt, das zurückbleibende ganz weisse Coffeïn im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen. Die so erhaltenen Zahlen sind in der Regel ohne weiteres verwendbar. In Fällen, bei denen es auf absolut genaue Werte ankommt, verfährt man dann noch weiter in der Weise, dass man in dem erhaltenen Rohcoffeïn den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und diesen auf wasserfreies Coffeïn umrechnet. Man verbrennt zu diesem Zwecke das Coffeïn direct im Extractionskolben mit Phosphorschwefelsäure unter Zusatz einer Spur Kupferoxyd und 2—3 Tropfen Platinchlorid, wobei in 20—30 Minuten stets farblose Flüssigkeiten erhalten werden und treibt das Ammoniak in der von Bremer angegebenen Weise mit Wasserdampf über. Die Vorlage enthält eine dem Gewichte des Coffeïns annähernd entsprechende Menge $^n/_{10}$ Schwefelsäure, der man zweckmässig einige Tropfen Lacmustinctur zusetzt. Nach Beendigung der Destillation wird die Schwefelsäure zwecks Austreibung der aus der verwendeten Lauge stammenden Kohlensäure einige Minuten auf 100° erhitzt, rasch abgekühlt und die überschüssige Säure mit $^n/_{10}$ Ammoniak zurücktitrirt. 1 cc $^n/_{10}$ Schwefelsäure entspricht 0,00485 wasserfreiem Coffeïn."

Bezüglich des Tetrachlorkohlenstoffes des Handels sei bemerkt, dass dieser meist sehr unrein und für die Extraction nicht direct verwendbar ist. Zu seiner Reinigung schüttelt man ihn 3—4 mal mit 5%iger Sodalösung und dann 3 mal mit Wasser aus, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt.

Die Ergebnisse der nach diesem Verfahren vorgenommenen Coffeïnbestimmungen lassen wir folgen:

A. Kaffee:

Lauf. Nr.		Handelsmarken	in 15 g gefunden: Roh-coffeïn	in 15 g gefunden: Rein-coffeïn	Wassergehalt des Kaffees %	Coffeïngehalt in: Rohkaffee %	Coffeïngehalt in: Trockensubstanz %
1	Rohkaffee	Guatemala . .	0,1320	0,1296	11,467	0,864	0,976
2		Java I . . .	0,1280	0,1248	10,680	0,832	0,933
3		New-Granada.	0,1500	0,1479	11,852	0,986	1,118
4		Santos . . .	0,1106	0,1083	11,856	0,722	0,819
5		Preanger. . .	0,1700	0,1680	10,310	1,120	1,249
6		Java II . . .	0,1590	0,1560	9,802	1,040	1,153
7	hell gerösteter Kaffee	Guatemala . .	0,1280	0,1245	1,293	0,830	0,841
8		Java I . . .	0,1310	0,1283	1,523	0,855	0,868
9		New-Granada.	0,1550	0,1527	1,528	1,018	1,034
10		Santos . . .	0,1060	0,1028	1,415	0,685	0,695
11		Preanger. . .	0,1650	0,1611	2,030	1,074	1,096
12		Java II . . .	0,1490	0,1462	2,029	0,975	0,995

B. Thee:

Lauf. Nr.	Handelsmarken	in 15 g gefunden: Roh-Theïn	in 15 g gefunden: Rein-Theïn	Wassergehalt des Thees %	Theïngehalt in: Rohwaren %	Theïngehalt in: Trockensubstanz %
1	Unferment. Japanische Theeblätter . . .	0,2831	0,2790	8,630	1,86	2,035
2	Theeblüten aus Japan	0,0545	0,0525	7,635	0,35	0,379
3	Java-Thee	0,2510	0,2475	5,570	1,65	1,747
4	Chines. Congo-Thee .	0,1955	0,1920	7,840	1,28	1,389
5	Ceylon Pecco . . .	0,2985	0,2970	6,407	1,98	2,115
6	Indisch Pecco . . .	0,2325	0,2295	6,708	1,53	1,640
7	Chines. grüner Perlthee	0,1685	0,1665	6,785	1,12	1,215
8	Chines. Souchongthee	0,2475	0,2445	7,280	1,63	1,758
9	Chines. Flowery-Pecco	0,2185	0,2145	7,760	1,43	1,550

Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von Forster und Riechelmann[43]) über Coffeïnbestimmung, die uns veranlasste, eine vergleichende Untersuchung vorzunehmen, indem wir eine Sorte Rohkaffee, sowie gebrannten Kaffee nach dem Verfahren Forster und Riechelmann, sowie nach Trillich und Göckel und nach unserem Verfahren in Arbeit nahmen. Hierbei hatten wir Gelegenheit, folgende Erfahrungen zu machen.

Bei dem Verfahren von Trillich-Göckel lieferte das Filtrat der Auskochung des Essigätherextractes mit Magnesiamilch, welche fast alles Fett zurückhielt, nach dem Eindampfen einen Rückstand von a. bei einem Rohkaffee 2,79%, b. bei demselben Kaffee nach dem Rösten 3,205%. Hiervon waren bei a. 1,02 g, bei b. 1,66 g in Chloroform löslich. Die Stickstoffbestimmungen in diesen beiden Rohcoffeïnen ergaben auf reines Coffeïn berechnet für den Rohkaffee 0,99%, für den gerösteten Kaffee 1,48%. Das Rohcoffeïn des ungerösteten Kaffees war nur schwach gefärbt, das des gebrannten Kaffees eine braune Masse. Die nicht in Chloroform löslichen Teile der Auszüge, die durch Eindampfen der Filtrate der Magnesiaauskochung erhalten wurden, wurden auf andere stickstoffhaltige Körper geprüft, welche durch den Essigäther dem Kaffee hätten entzogen werden können. Zu dem Zwecke wurde eine geringe Menge mit metallischem Kalium geschmolzen und die Schmelze zur Berlinerblau-Reaction verwandt. Es ergab sich, dass beide noch N-haltig waren, und trat besonders bei den aus geröstetem Kaffee stammenden Anteilen eine starke Fällung von Berlinerblau ein. Dieser Stickstoffgehalt ist selbstverständlich auf die bei der Röstung auftretenden Aminbasen (Pyridin u. s. w.) zurückzuführen. In demselben Kaffee wurden nach unserem Verfahren und zwar im ungebrannten Zustande 0,94%, im gebrannten 0,96% Coffeïn gefunden. Ein Einfluss N-haltiger Basen auf unsere Coffeïnbestimmung ist jedoch deshalb ausgeschlossen, weil diese Basen beim Eindampfen des essigsaueren Extractes als Acetate gebunden werden und deshalb nicht in den Tetrachlorkohlenstoff übergehen, während, wie schon erwähnt, Coffeïnacetat nicht beständig ist und beim Trocknen des Extractes schr schnell seine Essigsäure vollkommen abgibt. Da diese Fehlerquellen des Trillich-Göckel'schen Verfahrens sich beim Rohkaffee nicht bemerkbar machen können, stimmen in diesem Falle die gefundenen Werte auch annähernd mit den unserigen überein. Wenn nach Trillich und Göckel auch hier 0,05% Reincoffeïn mehr gefunden wurden, so ist diese Differenz ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen, wie der oben erwähnte Stickstoffgehalt des in Chloroform unlöslichen Teiles des mit Magnesia gereinigten Essigätherauszuges beweist.

[43]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie 1897. 129.

Es sei an dieser Stelle noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass von uns in diesem Falle wieder in Folge des Röstens eine Coffeïnabnahme von etwa 20% gefunden wurde.

Das Verfahren von Forster und Riechelmann zur Bestimmung des Coffeïns im Kaffee, ist folgendes:

„20 g gebrannter Kaffee werden im gemahlenen Zustande viermal mit 200 cc Wasser ausgekocht, auf 1000 cc gebracht, filtrirt und 600 cc des Filtrates in einem Extractionsapparate, dessen Form von den Autoren angegeben ist, in den man vorher etwas Chloroform gegeben hat, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und 10 Stunden mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformauszug wird in einen Kjeldahlkolben gebracht, das Lösungsmittel abdestillirt und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt."

Bei der Ausführung dieses Verfahrens gelangte derselbe Kaffee im rohen Zustande zur Verwendung, der auch zum Verfahren Trillich-Göckel benutzt worden war. Der von Forster und Riechelmann angegebene Extractionsapparat, der genau nach Angabe der Autoren angefertigt worden war, arbeitete ganz befriedigend, wenn auch die erforderliche Chloroformmenge erheblicher war, als bei ähnlichen in Vorschlag gebrachten Apparaten. Die Anwendung von Natronlauge zur Erzielung einer alkalischen Reaction muss indessen Schwankungen in dem Coffeïngehalte herbeiführen, da hierüber kein Zweifel mehr besteht, dass die starken Basen (Alkalihydroxyde, Ätzbaryt, Ätzkalk u. a.) Coffeïn zersetzen.

In Folge der Anwendung von Natronlauge werden daher auch ferner in den Kaffeeabkochungen alle Basen, die sich beim Rösten bilden (Aminbasen) in Freiheit gesetzt und gehen mit dem Coffeïn und Fettresten (das Fett ist durch Filtriren eines Kaffeeabsudes wenn auch grösstenteils so doch nicht vollständig zu entfernen) in das Chloroform über. In Folge dessen ist das Rohcoffeïn auch mit N-haltigen Basen der Röstproducte verunreinigt, so dass eine N-Bestimmung in demselben auf reines Coffeïn berechnet, unrichtige Werte geben muss, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

a. Rohkaffee:

Coffeïn durch N Bestimmung gefunden

nach Forster-Riechelmann: 1,07%

„ Hilger-Juckenack: 0,94 „

b. Derselbe Kaffee geröstet:

nach Forster-Riechelmann: 1,43%

„ Hilger-Juckenack: 0,96 „

Die vom Coffeïn befreiten Kaffeeauszüge, die nach dem Verfahren Forster-Riechelmann erhalten worden waren, wurden darauf in der von den Autoren angegebenen Weise auf das neue Alkaloid geprüft, das diese Autoren in ihrer Abhandlung erwähnen. Es wurde jedoch kein wägbarer Niederschlag, besonders nicht im Auszuge des Rohkaffees, erhalten. Zum Vergleich wurden darauf die nach unserem Verfahren mit Tetrachlorkohlenstoff 10 Stunden erschöpften Rückstände mit Wasser gekocht, filtrirt und geprüft. Ein Teil des eingedampften Filtrates zeigte zunächst durch den völlig negativen Verlauf der Amalinsäurereaction, dass alles Coffeïn entfernt war. Hierauf wurden die Lösungen mit Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure geprüft. Beim Rohkaffee trat nicht die geringste Veränderung ein, während in der Auskochung des Rückstandes von geröstetem Kaffee starke Fällungen entstanden. Diese konnten nur von den basischen N-haltigen Röstproducten herrühren, die zuvor an Essigsäure gebunden und in Folge dessen nicht in den Tetrachlorkohlenstoff übergegangen waren. Es ist dies für unser Verfahren ein erneuter Beweis, dass nur Coffeïn ausgezogen wird. Wenn noch ein weiteres Alkaloid anwesend gewesen wäre, hätten mindestens in den Auszügen des Rohkaffees nach Entfernung des Coffeïns Alkaloidfällungen eintreten müssen. Dass jedoch das betreffende Alkaloid nicht mit dem Tetrachlorkohlenstoff bei der Coffeïnextraction entfernt war, beweisen die von uns erhaltenen rein weissen Coffeïnkrystalle, welche auch alle Eigenschaften des Coffeïns zeigen, während das neue Alkaloid eine ölige braune

Masse sein soll. Es ist daher wohl anzunehmen, dass das neue Alkaloid mit Pyridin oder dessen Homologen oder ähnlichen Basen identisch sein dürfte.

Folgende Zusammenstellung mag einen Überblick über die Ergebnisse, die mit derselben Kaffeesorte nach den drei Methoden erhalten wurden, gewähren. Die eingeklammerten Zahlen geben den Abdampfungsrückstand des Magnesiafiltrates des Trillich-Göckel'schen Verfahrens an.

a) Rohkaffee:

Verfahren	Rohcoffeïn %	Reincoffeïn %
Trillich-Göckel	1,02 (2,79)	0,99
Forster-Riechelmann	1,35	1,07
Hilger-Juckenack	0,943	0,94

b) Derselbe Kaffee geröstet:

Verfahren	Rohcoffeïn %	Reincoffeïn %
Trillich-Göckel	1,66 (3,205)	1,48
Forster-Riechelmann	1,71	1,43
Hilger-Juckenack	0,964	0,96

Weitere im Gange befindliche vergleichende Untersuchungen im Betreffe der in letzter Zeit empfohlenen Methoden der Coffeïnbestimmung werden geeignet sein, Klarheit in dieser Frage herbeizuführen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger, für die wohlwollende Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.